

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 1 3 日
Date of Application:

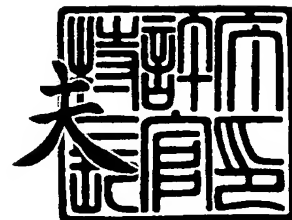
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 6 9 1 7 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 6 9 1 7 1]

出 願 人 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 P-42560

【提出日】 平成14年 9月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 田口 敏樹

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 青野 俊明

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 小川 学

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

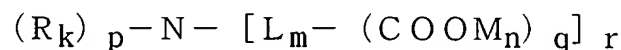
【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット用インク、インクジェット用インクの製造方法、インクジェット用インクセットならびにインクジェット記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも染料、水、水溶性有機溶媒ならびに下記一般式（1）で表される化合物を含有することを特徴とするインクジェット用インク。

一般式（1）



（式中、Rは複数の場合同じでも異なってもよく、アルキル基、アリアル基又はヘテロ環基を表し、異なるRのそれぞれが互いに連結して環状構造を形成してもよい。Lは2価以上の連結基を表す。Mは水素原子、アルカリ金属カチオン、アンモニウムイオン、アミン性の有機カチオンあるいは負イオン符号を表す。q、rは1以上の整数を表す。k、mは0又は1以上の整数を表し、nは1以上の整数を表す。pは0又は1以上の整数を表し、p+rは3もしくは4である。p+rが4の場合、N原子は4級アンモニウムカチオンとなり、Mのうちの1つが負イオン符号を表す。）

【請求項 2】 上記一般式（1）において、R及び／又はLが炭素数8以上の炭化水素基を含んでいることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット用インク。

【請求項 3】 少なくとも染料、水、ならびに上記一般式（1）で表される化合物を含有することを特徴とする濃厚インク組成物。

【請求項 4】 請求項3に記載の濃厚インク組成物を用いて製造することを特徴とするインクジェット用インクの製造方法。

【請求項 5】 請求項1又は2に記載のインクジェット用インクを少なくとも1種含むことを特徴とするインクジェット用インクセット。

【請求項 6】 請求項1又は2に記載のインクあるいは請求項5に記載のインクセットを使用して、インクジェットプリンターにより画像記録を行うことを特

徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高湿条件下における画像の耐久性に優れたインクジェット用インク、インクセットならびにインクジェット記録方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、コンピュータの普及に伴い、インクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。

インクジェット記録方法には、 piezo 素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用インク組成物としては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶解型）インクが用いられる。これらのインクのうち、製造、取り扱い性・臭気・安全性等の点から水性インクが主流となっている。

【0 0 0 3】

これらのインクジェット記録用インクに用いられる着色剤に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす着色剤を捜し求めることは、極めて難しい。既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されているが、未だに全ての要求を満足する着色剤は、発見されていないのが現状である。カラーインデックス（C. I.）番号が付与されているような、従来からよく知られている染料や顔料では、インクジェット記録用インクに要求される色相や堅牢性をはじめとする必要特性を十分に満たすものは見当たらない。とりわけこれまでは、インクジェット用着色剤として良好な色相を有し、

かつ堅牢な染料や顔料を求めて開発が精力的に進められてきたが、これに加えてインクの溶液安定性もしくは分散安定性も装置の安定稼動やインクの保存性にかかわる重要な特性である。

この点に関しては、水溶性染料は、水溶性基が置換されていて、これが水性インク中での安定性を高めている点ですぐれているものの、水溶性基は記録画像の滲みを起こし易いという弱点も有しており、インクの安定性を向上させるために染料や顔料の水溶性基の数を増加させると、形成された画像が高湿条件下でにじみやすくなり、インク中での安定性と滲み耐性とを両立させがたいという問題があることがわかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、水性インクとしての利点（扱い性、安全性、製造性、色相）を維持しつつ、高湿条件下でも画像のにじみを起こしにくいインクジェット用インク、インクジェットインクの製造方法、インクセットならびにインクジェット記録方法を提供することである。

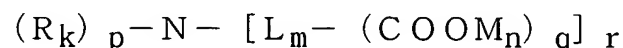
【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明の課題は、下記1～6項のインクジェット用インク、インクセットならびにインクジェット記録方法によって達成された。

1) 少なくとも染料、水、水溶性有機溶媒ならびに下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とするインクジェット用インク。

一般式(1)



一般式(1)において、Rは複数の場合同じでも異なってもよく、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、異なるRのそれぞれが互いに連結して環状構造を形成してもよい。Lは2価以上の連結基を表す。Mは水素原子、アルカリ金属カチオン、アンモニウムイオン、アミン性の有機カチオンあるいは負イオン

符号を表す。q、rは1以上の整数を表す。k、mは0又は1以上の整数を表し、nは1以上の整数を表す。pは0又は1以上の整数を表し、 $p+r$ は3もしくは4である。 $p+r$ が4の場合、N原子は4級アンモニウムカチオンとなり、Mのうちの1つが負イオン符号を表す。

【0006】

2) 上記一般式(1)において、R及び／又はLが炭素数8以上の炭化水素基を含んでいることを特徴とする上記1に記載のインクジェット用インク。

3) 少なくとも染料、水、ならびに上記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする濃厚インク組成物。

4) 上記3)に記載の濃厚インク組成物を用いて製造することを特徴とするインクジェット用インクの製造方法。

5) 上記1)又は2)に記載のインクジェット用インクを少なくとも1種含むことを特徴とするインクジェット用インクセット。

6) 1)又は2)に記載のインクあるいは上記5)に記載のインクセットを使用して、インクジェットプリンターにより画像記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のインクセットに使用するインクは、染料を水もしくは有機溶媒に溶解してなるインクである。中でも水溶性染料による水溶液タイプのインクであることが好ましい。

【0008】

本発明のインクジェット用インクは、一般式(1)で表されるベタイン型の化合物を含有するという特徴を有する。すなわち、一般式(1)の化合物をインク中に含ませることによって水性インクであっても、印字したときのインクの滲みが効果的に防止される。さらに通常インクの滲みを起こし易い水溶性基の数が多い染料や顔料であっても、滲みを起こすことなくインク中に使用できるので、インクの安定性を向上させることもでき、また印字した画像の色相も維

持あるいは向上させることができる。

ここで、濃厚インクとは、輸送や取扱いの便宜上、あるいは経済性のため、染料や顔料を使用状態のインクよりも濃厚化してあるインクであり、使用に際しては水又はインク組成から染料及び顔料並びに他の構成成分の一つ以上を除いた希釈用の液剤で希釈して使用組成のインクが得られるようにしてある。

【0 0 0 9】

式中、Rはアルキル基（置換されていてもよい。好ましくは炭素数1ないし20の基である。例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、セチル基、ステアリル基、オレイル基など）、アリール基（置換されていてもよい。好ましくは炭素数6ないし20の基である。例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、クミル基、ドデシルフェニル基など）、ヘテロ環基（置換されていてもよい。好ましくは炭素数2ないし20の基である。例えばピリジル基、キノリル基など）を表し、それぞれが互いに連結して環状構造を形成してもよい。この中で特に好ましくはアルキル基である。

【0 0 1 0】

Lは2価以上の連結基を表す。この例としては、アルキレン基、アリーレン基等を基本的な構成単位として含む2価以上の連結基が好ましい。また、連結主鎖部に酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含有してもよい。

【0 0 1 1】

RもしくはLには種々の置換基が置換可能である。例えばアルキル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばメチル、エチル、i s o -プロピル、t e r t -ブチル、n -オクチル、n -デシル、n -ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等の基が挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8の基であり、例えばビニル、アリル、2 -ブテニル、3 -ペンテニル等の基が挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8の基であり、例えばプロパルギル、3 -ペンチ

ニル等の基が挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数 6 ~ 3 0、より好ましくは炭素数 6 ~ 2 0、特に好ましくは炭素数 6 ~ 1 2 の基であり、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチル等の基が挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数 0 ~ 2 0、より好ましくは炭素数 0 ~ 1 2、特に好ましくは炭素数 0 ~ 6 の基であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジフェニルアミノ、ジベンジルアミノ等の基が挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数 1 ~ 2 0、より好ましくは炭素数 1 ~ 1 2、特に好ましくは炭素数 1 ~ 8 の基であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ等の基が挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数 6 ~ 2 0、より好ましくは炭素数 6 ~ 1 6、特に好ましくは炭素数 6 ~ 1 2 の基であり、例えばフェニルオキシ、2-ナフチルオキシ等の基が挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数 1 ~ 2 0、より好ましくは炭素数 1 ~ 1 6、特に好ましくは炭素数 1 ~ 1 2 の基であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等の基が挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数 2 ~ 2 0、より好ましくは炭素数 2 ~ 1 6、特に好ましくは炭素数 2 ~ 1 2 の基であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等の基が挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数 7 ~ 2 0、より好ましくは炭素数 7 ~ 1 6、特に好ましくは炭素数 7 ~ 1 0 の基であり、例えばフェニルオキシカルボニル基などが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数 2 ~ 2 0、より好ましくは炭素数 2 ~ 1 6、特に好ましくは炭素数 2 ~ 1 0 の基であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ等の基が挙げられる。)、

【 0 0 1 2 】

アシルアミノ基(好ましくは炭素数 2 ~ 2 0、より好ましくは炭素数 2 ~ 1 6、特に好ましくは炭素数 2 ~ 1 0 の基であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等の基が挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 2 ~ 2 0、より好ましくは炭素数 2 ~ 1 6、特に好ましくは炭素数 2 ~ 1 2 の基であり、例えばメトキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 7 ~ 2 0、より好ましくは炭素数 7 ~ 1 6、特に好ましくは炭素数 7 ~ 1 2 の基であり、例えばフェニルオキシカ

ルボニルアミノ基等が挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~16、特に好ましくは炭素数 1~12 の基であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等の基が挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数 0~20、より好ましくは炭素数 0~16、特に好ましくは炭素数 0~12 の基であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等の基が挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~16、特に好ましくは炭素数 1~12 の基であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等の基が挙げられる。)、

【0013】

アルキルチオ基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~16、特に好ましくは炭素数 1~12 の基であり、例えばメチルチオ、エチルチオ等の基が挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数 6~20、より好ましくは炭素数 6~16、特に好ましくは炭素数 6~12 の基であり、例えばフェニルチオ基等が挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~16、特に好ましくは炭素数 1~12 の基であり、例えばメシル基、トシル基等が挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~16、特に好ましくは炭素数 1~12 の基であり、例えばメタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基等が挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~16、特に好ましくは炭素数 1~12 の基であり、例えばウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基等が挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~16、特に好ましくは炭素数 1~12 の基であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミド等の基が挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~12 の基であり、ヘテ

ロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含むものであり、具体的には例えばイミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、カルバゾリル基、アゼピニル基等が挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは炭素数3~24であり、例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。)等が挙げられる。これらの置換基は更に置換されても良い。また置換基が二つ以上ある場合は、同一でも異なっても良い。また、可能な場合には互いに連結して環を形成していても良い。また、RもしくはLを介して、一般式(1)で示した構造が複数含まれている場合も一般式(1)に含まれる。

【0014】

Mは水素原子、アルカリ金属カチオン(たとえばナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、セシウムイオン)、アンモニウムイオン(4級アンモニウム塩の場合、たとえばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、メチルピリジニウムイオン、ベンジルピリジニウムイオン等の四級窒素カチオン。)、アミン性の有機カチオン(すなわち四級アミン塩の窒素カチオン。たとえばプロトン化されたメチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジアザビシクロウンデセン、ジアザビシクロオクタン、ピペリジン、ピロリジン、モルホリン、N-メチルピペリジン、N-メチルモルホリン、ピリジン、ピラジン、アニリン、N,N-ジメチルアニリン等の四級窒素カチオン。)、あるいは負イオン符号を表す。また、同一分子内の複数のMは、同じでも異なってもよい。中でも特にアルカリ金属イオンもしくは水素原子が好ましい。

【0015】

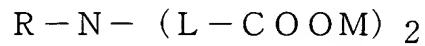
q、rは1以上の整数を表す。k、mは0以上の整数を表し、nは1以上の整数を表す。pは0以上の整数を表し、p+rは3もしくは4である。p+rが4の場合、N原子は4級アンモニウムカチオンとなり、Mのうちの1つが解離状態のアニオンとなる。

【 0 0 1 6 】

R または L には、炭素数 8 以上の炭化水素基が含まれていることが好ましく、下記一般式 (2) で表される化合物が最も好ましく使用される。

【 0 0 1 7 】

一般式 (2)



【 0 0 1 8 】

R, L は先述と同様である。R は特にアルキル基が好ましく、L はアルキレン基であることが好ましい。

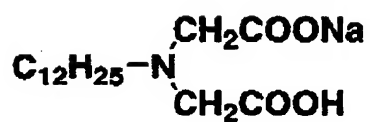
【 0 0 1 9 】

以下に本発明に係る上記一般式 (1) の化合物として好ましい例を列挙するが、本発明はもちろんこれによって限定されるものではない。

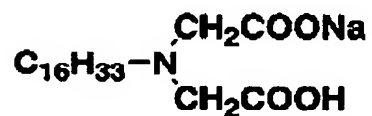
【 0 0 2 0 】

【化1】

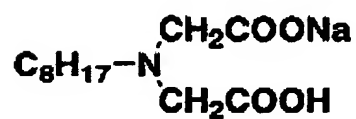
X-1



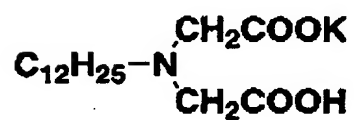
X-2



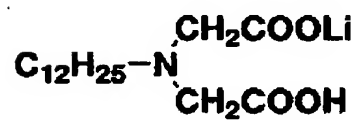
X-3



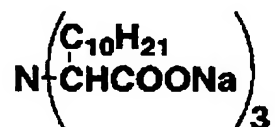
X-4



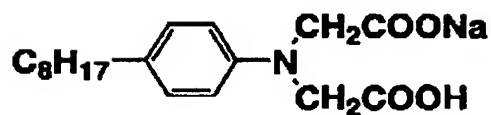
X-5



X-6



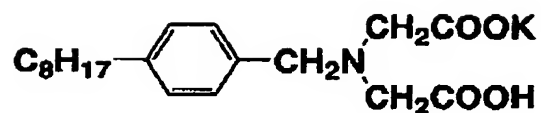
X-7



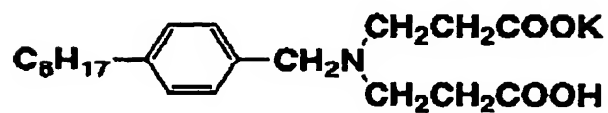
【0021】

【化2】

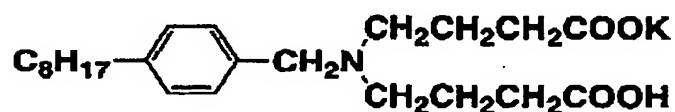
X-8



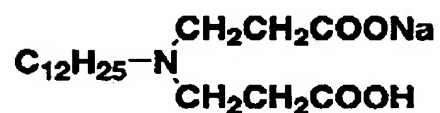
X-9



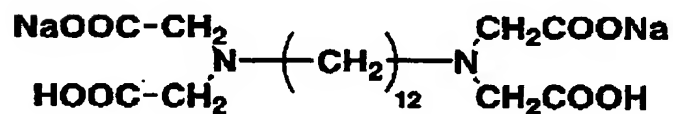
X-10



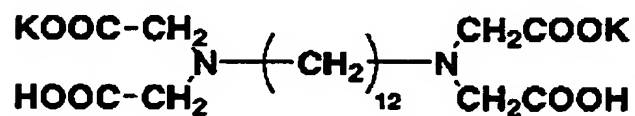
X-11



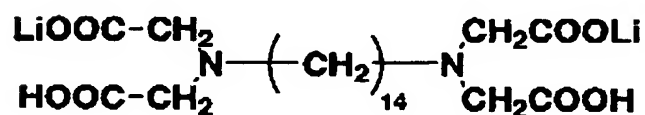
X-12



X-13



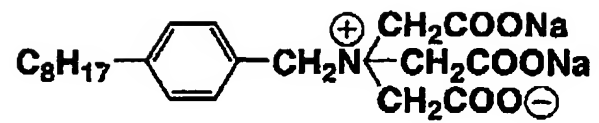
X-14



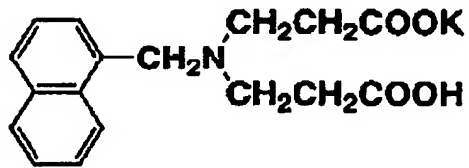
【0022】

【化3】

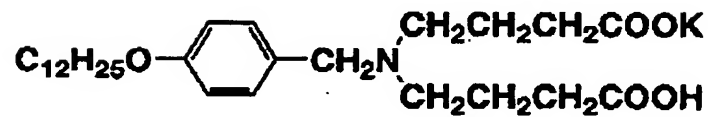
X-15



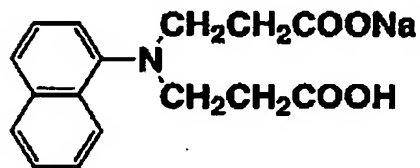
X-16



X-17



X-18



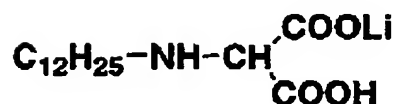
【0023】

【化 4】

X-19



X-20



【0024】

一般式（1）の化合物はインク中に0.01～20質量パーセント、好ましくは0.1～10質量パーセント、さらに好ましくは0.5～5質量パーセント含有される。

【0025】

さらに、本発明の特に好ましい態様としては、本発明の上記一般式（1）の化合物を含ませてインク中の染料や顔料の濃度を高めた硬度に濃厚化し硬度に減容化した濃厚インクをあげることができる。

本発明を濃厚インクに適用する場合、一般式（1）の化合物は、濃厚インク中に0.001～30質量パーセント、好ましくは0.01～10質量パーセント、さらに好ましくは0.1～5質量パーセント含有され、高濃度の染料及び／又は顔料の濃度を高くする。染料及び／又は顔料の濃度は、濃厚インク中に0.01～50質量パーセント、好ましくは0.1～20質量パーセント、さらに好ましくは0.5～20質量パーセント含有される。

一般式（1）の化合物の存在によって、染料及び／又は顔料の濃度が高濃度であってもインクは実用上支障のない安定性が維持される。

上記濃厚インクから使用可能状態のインクジェット用インクを調製するには、

濃厚インクの染料及び／又は顔料の濃度が使用濃度になるように希釈する。希釈には、水又はインク組成から染料及び顔料並びに他の構成成分の一つ以上を除いた希釈用の液剤で希釈する。

【0026】

本発明のインクジェット用インクは、着色剤を水もしくは有機溶媒に溶解してなるインクであり、好ましくは、0.2～20質量%含有し、より好ましくは、0.5～15質量%含有する。また、インクセットの中で、例えばライトシアンインクとシアンインクのように色相が同じで染料濃度の異なる2種類のインクを組み合わせ用いる場合は、低濃度側のインクの染料濃度は、高濃度のインクの染料濃度に対して、 $1/20 \sim 1/2$ の範囲、好ましくは $1/10 \sim 3/7$ の質量濃度であるのが適当である。

【0027】

本発明に使用するインクは、染料もしくは顔料を水もしくは有機溶媒に溶解または分散してなるインクである。中でも水溶性染料による水溶液タイプのインクであることが好ましい。

【0028】

本発明のインク及びインクセットには、フルカラーの画像の色調を整えるために、それぞれの構成インクの目的・機能に応じて1種あるいは複数の色素が用いられる。用いることが出来る色素の例としては以下を挙げることが出来る。

なお、本明細書において、色素とは、染料及び顔料の両方を指す場合及び特に当該着色剤が染料か顔料かを区別する必要がある場合に用いている。

【0029】

イエロー色素としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラズロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ色素；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン色素；例えばベンジリデン色素やモノメチンオキシノール色素等のようなメチン色素；例えばナフトキノン色素、アントラキノン色素等のようなキノン系色素などがあり、これ以外の色素種としてはキノフタロン色素、ニトロ・ニトロソ色素、アクリジン色素、アクリジノン

色素等を挙げることができる。これらの色素は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエローを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0030】

マゼンタ色素としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ色素；例えばカップリング成分としてピラズロン類、ピラズロトリアゾール類を有するアゾメチン色素；例えばアリーリデン色素、スチリル色素、メロシアニン色素、オキシノール色素のようなメチン色素；ジフェニルメタン色素、トリフェニルメタン色素、キサンテン色素のようなカルボニウム色素、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系色素、例えばジオキサジン色素等のような縮合多環系色素等を挙げることができる。これらの色素は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0031】

シアン色素としては、例えばインドアニリン色素、インドフェノール色素のようなアゾメチン色素；シアニン色素、オキシノール色素、メロシアニン色素のようなポリメチン色素；ジフェニルメタン色素、トリフェニルメタン色素、キサンテン色素のようなカルボニウム色素；フタロシアニン色素；アントラキノン色素；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ色素、インジゴ・チオインジゴ色素を挙げることができる。これらの色素は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構

造に有するポリマーカチオンであってもよい。

また、ポリアゾ色素などのブラック色素も使用することが出来る。

【0032】

水溶性染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料等が挙げられる。好ましいものとしては、

C.I. ダイレクトレッド2、4、9、23、26、31、39、62、63、72、75、76、79、80、81、83、84、89、92、95、111、173、184、207、211、212、214、218、21、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247；

C.I. ダイレクトバイオレット7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、101；

C.I. ダイレクトイエロー8、9、11、12、27、28、29、33、35、39、41、44、50、53、58、59、68、86、87、93、95、96、98、100、106、108、109、110、130、132、142、144、161、163；

C.I. ダイレクトブルー1、10、15、22、25、55、67、68、71、76、77、78、80、84、86、87、90、98、106、108、109、151、156、158、159、160、168、189、192、193、194、199、200、201、202、203、207、211、213、214、218、225、229、236、237、244、248、249、251、252、264、270、280、288、289、291；

C.I. ダイレクトブラック9、17、19、22、32、51、56、62、69、77、80、91、94、97、108、112、113、114、117、118、121、122、125、132、146、154、166、168、173、199；

C.I. アシッドレッド35、42、52、57、62、80、82、111、114、118、119、127、128、131、143、151、154、158、249、254、257、261、263、266、289、299、301、305、336、337、361、396、397；

C.I. アシッドバイオレット5、34、43、47、48、90、103、126；

C.I. アシッドイエロー17、19、23、25、39、40、42、44、49、50、61、64、76、79、110、127、135、143、151、159、169、174、190、195、196、197、199、218、219、222、227；

C.I. アシッドブルー9、25、40、41、62、72、76、78、80、82、92、106、112、113、120、127：1、129、138、143、175、181、205、207、220、221、230、232

、247、258、260、264、271、277、278、279、280、288、290、326

C.I. アシッドブラック7、24、29、48、52：1、172；

C.I. リアクティブレッド3、13、17、19、21、22、23、24、29、35、37、40、41
、43、45、49、55；

C.I. リアクティブバイオレット1、3、4、5、6、7、8、9、16、17、22、23、24
、26、27、33、34

C.I. リアクティブイエロー2、3、13、14、15、17、18、23、24、25、26、27、2
9、35、37、41、42；

C.I. リアクティブブルー2、3、5、8、10、13、14、15、17、18、19、21、25、2
6、27、28、29、38

C.I. リアクティブブラック4、5、8、14、21、23、26、31、32、34；

C.I. ベーシックレッド12、13、14、15、18、22、23、24、25、27、29、35、36
、38、39、45、46；

C.I. ベーシックバイオレット1、2、3、7、10、15、16、20、21、25、27、28、3
5、37、39、40、48；

C.I. ベーシックイエロー1、2、4、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、
29、32、36、39、40；

C.I. ベーシックブルー1、3、5、7、9、22、26、41、45、46、47、54、57、60、
62、65、66、69、71；

C.I. ベーシックブラック8；等が挙げられる。

【0 0 3 3】

本発明のインクには顔料を用いてもよく、市販のものその他、各種文献に記載されている公知のものが利用できる。文献に関してはカラーインデックス(The Society of Dyers and Colourists編)、「改訂新版顔料便覧」日本顔料技術協会編(1989年刊)、「最新顔料応用技術」CMC出版(1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版(1984年刊)、W. Herbst, K. Hunger共著によるIndustrial Organic Pigments (VCH Verlagsgesellschaft、1993年刊)等がある。具体的には、有機顔料ではアゾ顔料(アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料)、多環式顔料(フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及び

ペリノン系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等)、染付けレーキ顔料(酸性または塩基性染料のレーキ顔料)、アジン顔料等があり、無機顔料では、黄色顔料のC. I. Pigment Yellow 34, 37, 42, 53など、赤系顔料のC. I. Pigment Red 101, 108など、青系顔料のC. I. Pigment Blue 2 7, 29, 15:1など、黒系顔料のC. I. Pigment Black 7, マグネタイトなど、白系顔料のC. I. Pigment White 4, 6, 18, 21などを挙げる事ができる。

【 0 0 3 4 】

画像形成用に好ましい色調を持つ顔料としては、青ないしシアン顔料ではフタロシアニン顔料、アントラキノン系のインダントロン顔料(たとえばC. I. Pigment Blue 60など)、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料が好ましく、特にフタロシアニン顔料(好ましい例としては、C. I. Pigment Blue 15:1、同15:2、同15:3、同15:4、同15:6などの銅フタロシアニン、モノクロロないし低塩素化銅フタロシアニン、アルミニウムフタロシアニンでは欧州特許860475号に記載の顔料、C. I. Pigment Blue 16である無金属フタロシアニン、中心金属がZn、Ni、Tiであるフタロシアニンなど、中でも好ましいものはC. I. Pigment Blue 15:3、同15:4、アルミニウムフタロシアニン)が最も好ましい。

【 0 0 3 5 】

赤ないし紫色の顔料では、アゾ顔料(好ましい例としては、C. I. Pigment Red 3、同5、同11、同22、同38、同48:1、同48:2、同48:3、同48:4、同49:1、同52:1、同53:1、同57:1、同63:2、同144、同146、同184)など、中でも好ましいものはC. I. Pigment Red 57:1、同146、同184)、キナクリドン系顔料(好ましい例としてはC. I. Pigment Red 122、同192、同202、同207、同209、C. I. Pigment Violet 19、同42、なかでも好ましいものはC. I. Pigment Red 122)、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料(好ましい例としてはキサンテン系のC. I. Pigment Red 81:1、C. I. Pigment Violet 1、同2、同3、同27、同39)、ジオキサジン系顔料(例えばC. I. Pigment Violet 23、同37)、ジケトピロロピロール系顔料(例えばC. I. Pigment Red 254)、ペリレン顔料(例えばC. I. Pigment Violet 29)、アントラキノン系顔料(例えばC. I. Pigment

nt Violet 5:1、同31、同33)、チオインジゴ系(例えばC. I. Pigment Red 38、同88)が好ましく用いられる。

【0036】

黄色顔料としては、アゾ顔料(好ましい例としてはモノアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 1, 3, 74, 98、ジスアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 83、総合アゾ系のC. I. Pigment Yellow 93, 94, 95, 128, 155、ベンズイミダゾロン系のC. I. Pigment Yellow 120, 151, 154, 156, 180など、なかでも好ましいものはベンジジン系化合物を原料に使用したもの)、イソインドリン・イソインドリノン系顔料(好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 109, 110, 137, 139など)、キノフタロン顔料(好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 138など)、フラバントロン顔料(例えばC. I. Pigment Yellow 24など)が好ましく用いられる。

【0037】

黒顔料としては、無機顔料(好ましくは例としてはカーボンプラック、マグネタイト)やアニリンブラックを好ましいものとして挙げることができる。

この他、オレンジ顔料(C. I. Pigment Orange 13, 16など)や緑顔料(C. I. Pigment Green 7など)を使用してもよい。

【0038】

本発明のインクセットに使用できる顔料は、上述の顔料を格別の処理を施さなくてもよいし、表面処理を施された顔料でもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート、ジアゾニウム塩から生じるラジカルなど)を顔料表面に結合させる方法などが考えられ、次の文献や特許に記載されている。

- ① 金属石鹼の性質と応用(幸書房)
- ② 印刷インキ印刷(CMC出版 1984)
- ③ 最新顔料応用技術(CMC出版 1986)
- ④ 米国特許5,554,739号、同5,571,311号
- ⑤ 特開平9-151342号、同10-140065号、同10-292143号、同11-166145号

特に、上記④の米国特許に記載されたジアゾニウム塩をカーボンブラックに作用させて調製された自己分散性顔料や、上記⑤の日本特許に記載された方法で調製されたカプセル化顔料は、インク中に余分な分散剤を使用することなく分散安定性が得られるため特に有効である。

【0039】

本発明においては、顔料はさらに分散剤を用いて分散されていてもよい。分散剤は、用いる顔料に合わせて公知の種々のもの、例えば界面活性剤型の低分子分散剤や高分子型分散剤を用いることが出来る。分散剤の例としては特開平3-69949号、欧州特許549486号等に記載のものを挙げる事ができる。また、分散剤を使用する際に分散剤の顔料への吸着を促進するためにシナジストと呼ばれる顔料誘導体を添加してもよい。

顔料の粒径は、分散後で0.01～10 μ の範囲であることが好ましく、0.05～1 μ であることが更に好ましい。

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造時に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、縦型あるいは横型のアジテーターミル、アトライター、コロイドミル、ボールミル、3本ロールミル、パールミル、スーパーミル、インペラー、デスパーサー、KDミル、ダイナトロノ、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986)に記載がある。

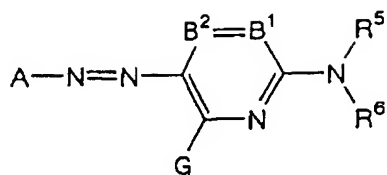
【0040】

本発明のインクジェット用インクのマゼンタ及びライトマゼンタ、あるいはダークイエローインクに好ましく用いることができ、画像堅牢性とカラーバランスの維持に有効な染料として下記の芳香族含窒素6員複素環をカップリング成分として有する一般式(1)で表される。アゾ染料を挙げる事ができる。

一般式(1)

【0041】

【化 5】



【0042】

一般式(1)において、Aは5員複素環基を表す。

B¹およびB²は各々=C R¹−、−C R²=を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が=C R¹−または−C R²=を表す。R⁵およびR⁶は各々独立に水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

G、R¹およびR²は各々独立して、水素原子または置換基を示し、該置換基は、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリアルスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、複素環チオ基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリアルスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

R¹とR⁵、あるいはR⁵とR⁶が結合して5〜6員環を形成しても良い。

【0043】

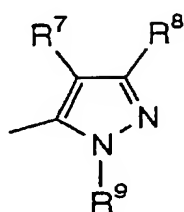
一般式(1)の染料について更に詳細に説明する。

一般式(1)において、Aは5員複素環基を表す。複素環のヘテロ原子の例には、N、O、およびSを挙げることができる。好ましくは含窒素5員複素環であり、複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。Aの好ましい複素環の例には、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環を挙げる事ができる。各複素環基は更に置換基を有していても良い。中でも下記一般式(a)から(f)で表されるピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環が好ましい。

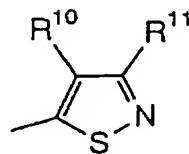
【0044】

【化6】

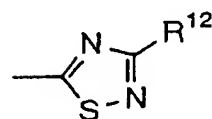
一般式(a)



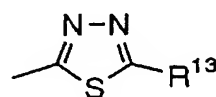
(b)



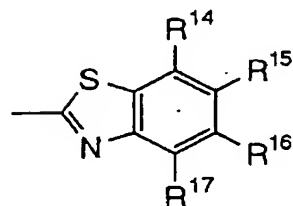
(c)



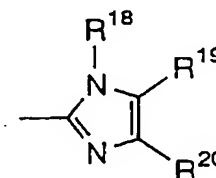
(d)



(e)



(f)



【0045】

上記一般式(a)から(f)において、R⁷からR²⁰は一般式(1)におけるG、R¹、R²と同じ置換基を表す。

一般式(a)から(f)のうち、好ましいのは一般式(a)、(b)で表され

るピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましいのは一般式 (a) で表されるピラゾール環である。

一般式 (1) において、 B^1 および B^2 は各々 $=CR^1-$ および $-CR^2=$ を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR^1-$ または $-CR^2=$ を表すが、各々 $=CR^1-$ 、 $-CR^2=$ を表すものがより好ましい。

R^5 および R^6 は各々独立に水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

R^5 、 R^6 は好ましくは、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリアルスルホニル基を挙げる事ができる。さらに好ましくは水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリアルスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリアル基、複素環基である。該各置換基の水素原子は置換されていても良い。ただし、 R^5 および R^6 が同時に水素原子であることはない。

【0046】

G、 R^1 および R^2 は各々独立して、水素原子または置換基を示し、該置換基は、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリアルスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、複素環チオ基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリアルスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し

、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

Gとしては水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、複素環オキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキル及びアリールチオ基、または複素環チオ基が好ましく、更に好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基またはアシルアミノ基であり、中でも水素原子、アミノ基（好ましくは、アニリノ基）、アシルアミノ基が最も好ましい。該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

【0047】

R¹、R²として好ましいものは、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基を挙げる事ができる。該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

R¹とR⁵、あるいはR⁵とR⁶が結合して5～6員環を形成しても良い。

Aが置換基を有する場合、またはR¹、R²、R⁵、R⁶またはGの置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記G、R¹、R²で挙げた置換基を挙げる事ができる。

一般式(1)の染料が水溶性染料である場合には、A、R¹、R²、R⁵、R⁶、G上のいずれかの位置に置換基としてさらにイオン性親水性基を有することが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。

【0048】

一般式(1)に用いている置換基の詳細について説明する。各置換基の意味は一般式(1)のほか後述の一般式(2)における異なる符号間においても共通である。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

【0049】

脂肪族基はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。本明細書で、「置換アルキル基」等に用いる「置換」とは、「アルキル基」等に存在する水素原子が上記G、R¹、R²で挙げた置換基等で置換されていることを示す。

脂肪族基は、分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は1～20であることが好ましく、1～16であることがさらに好ましい。アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分はフェニル基またはナフチル基であることが好ましく、フェニル基が特に好ましい。脂肪族基の例には、メチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、ヒドロキシエチル基、メトキシエチル基、シアノエチル基、トリフルオロメチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、およびアリル基を挙げることができる。

【0050】

芳香族基は、アリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニル基またはナフチル基であることが好ましく、フェニル基が特に好ましい。芳香族基の炭素原子数は6～20であることが好ましく、6から16がさらに好ましい。

芳香族基の例には、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基、o-クロロフェニル基およびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニル基が含まれる。

【0051】

複素環基には、置換複素環基が含まれる。複素環基は、複素環に脂肪族環、芳

香族環または他の複素環が縮合していてもよい。前記複素環基としては、5員または6員環の複素環基が好ましい。前記置換基の例には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基などが含まれる。前記複素環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基および2-フリル基が含まれる。

【0052】

カルバモイル基には、置換カルバモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0053】

アルコキシカルボニル基には、置換アルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

【0054】

アリールオキシカルボニル基には、置換アリールオキシカルボニル基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0055】

複素環オキシカルボニル基には、置換複素環オキシカルボニル基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環オキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシカルボニル基の例には、2-ピリジルオキシカルボニル基が含まれる。

アシル基には、置換アシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1～20のアシル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

【0056】

アルコキシ基には、置換アルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が1～20のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0057】

アリールオキシ基には、置換アリールオキシ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～20のアリールオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0058】

複素環オキシ基には、置換複素環オキシ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環オキシ基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシ基の例には、3-ピリジルオキシ基、3-チエニルオキシ基が含まれる。

【0059】

シリルオキシ基としては、炭素原子数が1～20の脂肪族基、芳香族基が置換したシリルオキシ基が好ましい。前記シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシが含まれる。

【0060】

アシルオキシ基には、置換アシルオキシ基が含まれる。前記アシルオキシ基としては、炭素原子数1～20のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルオキシ基の例には、アセトキシ基お

よびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0061】

カルバモイルオキシ基には、置換カルバモイルオキシ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0062】

アルコキシカルボニルオキシ基には、置換アルコキシカルボニルオキシ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルオキシ基が好ましい。前記アルコキシカルボニルオキシ基の例には、メトキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0063】

アリールオキシカルボニルオキシ基には、置換アリールオキシカルボニルオキシ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましい。前記アリールオキシカルボニルオキシ基の例には、フェノキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0064】

アミノ基には、置換アミノ基が含まれる。該置換基としてはアルキル基、アリール基または複素環基が含まれ、アルキル基、アリール基および複素環基はさらに置換基を有していてもよい。アルキルアミノ基には、置換アルキルアミノ基が含まれる。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～20のアルキルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。

アリールアミノ基には、置換アリールアミノ基が含まれる。前記アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～20のアリールアミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールアミノ基の例としては、フェニルアミノ基および2-クロロフェニルアミノ基が含まれる。

複素環アミノ基には、置換複素環アミノ基が含まれる。複素環としては、前記

複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環アミノ基としては、炭素数 2 ～ 20 個の複素環アミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、アルキル基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。

【0065】

アシルアミノ基には、置換アシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が 2 ～ 20 のアシルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノおよび 3, 5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

【0066】

ウレイド基には、置換ウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が 1 ～ 20 のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基および 3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0067】

スルファモイルアミノ基には、置換スルファモイルアミノ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイルアミノ基の例には、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0068】

アルコキシカルボニルアミノ基には、置換アルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が 2 ～ 20 のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0069】

アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換アリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が 7 ～ 20 のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例

には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0070】

アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基には、置換アルキルスルホニルアミノ基及び置換アリールスルホニルアミノ基が含まれる。前記アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～20のアルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ基、N-フェニルメチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、および3-カルボキシフェニルスルホニルアミノ基が含まれる。

【0071】

複素環スルホニルアミノ基には、置換複素環スルホニルアミノ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～12の複素環スルホニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルホニルアミノ基の例には、2-チエニルスルホニルアミノ基、3-ピリジルスルホニルアミノ基が含まれる。

【0072】

アルキルチオ基、アリールチオ基及び複素環チオ基には、置換アルキルチオ基、置換アリールチオ基及び置換複素環チオ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記アルキルチオ基、アリールチオ基及び複素環チオ基としては、炭素原子数が1から20のものが好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルチオ基、アリールチオ基及び複素環チオ基の例には、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0073】

アルキルスルホニル基およびアリールスルホニル基には、置換アルキルスルホニル基および置換アリールスルホニル基が含まれる。アルキルスルホニル基およびアリールスルホニル基の例としては、それぞれメチルスルホニル基およびフェ

ニルスルホニル基をあげる事ができる。

【0074】

複素環スルホニル基には、置換複素環スルホニル基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環スルホニル基としては、炭素原子数が1～20の複素環スルホニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルホニル基の例には、2-チエニルスルホニル基、3-ピリジルスルホニル基が含まれる。

アルキルスルフィニル基およびアリールスルフィニル基には、置換アルキルスルフィニル基および置換アリールスルフィニル基が含まれる。アルキルスルフィニル基およびアリールスルフィニル基の例としては、それぞれメチルスルフィニル基およびフェニルスルフィニル基をあげる事ができる。

【0075】

複素環スルフィニル基には、置換複素環スルフィニル基が含まれる。複素環としては、前記複素環基の説明で記載の複素環が挙げられる。複素環スルフィニル基としては、炭素原子数が1～20の複素環スルフィニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルフィニル基の例には、4-ピリジルスルフィニル基が含まれる。

【0076】

スルファモイル基には、置換スルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジー（2-ヒドロキシエチル）スルファモイル基が含まれる。

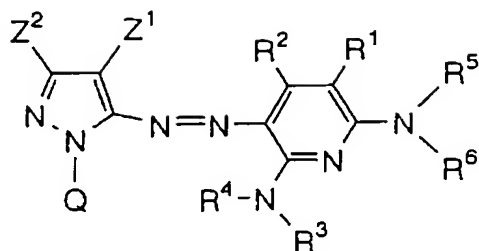
【0077】

本発明のインクに用いる一般式（1）の染料の特に好ましい構造は、下記一般式（2）で表されるものである。

一般式（2）

【0078】

【化 7】



【0079】

一般式 (2) において、 R^1 、 R^2 、 R^5 および R^6 は一般式 (1) と同義である。

R^3 および R^4 は各々独立に水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。中でも水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基もしくはアリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が特に好ましい。

【0080】

Z^1 はハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.20 以上の電子吸引性基を表す。 Z^1 は σ_p 値が 0.30 以上の電子吸引性基であるのが好ましく、0.45 以上の電子吸引性基が更に好ましく、0.60 以上の電子吸引性基が特に好ましいが、1.0 を超えないことが望ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子吸引性置換基を挙げることができるが、中でも、炭素数 2～20 のアシル基、炭素数 2～20 のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1～20 のアルキルスルホニル基、炭素数 6～20 のアリールスルホニル基、炭素数 1～20 のカルバモイル基及び炭素数 1～20 のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数 1～20 のアルキルスルホニル基、炭素数 6～20 のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

【0081】

Z^2 は水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基もしくは複素環基を表す。 Z^2 は好ましくは脂肪族基であり、更に好ましくは炭素数1～6のアルキル基である。

【0082】

Qは水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基もしくは複素環基を表す。中でもQは5～8員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましい。前記5～8員環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。その中でも特に芳香族基、複素環基が好ましい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子または炭素原子が挙げられる。そのような環構造の具体例としては、例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサン環、スルホラン環およびチアン環等が挙げられる。

【0083】

一般式(2)で説明した各置換基の水素原子は置換されていても良い。該置換基としては、一般式(1)で説明した置換基、G、 R^1 、 R^2 で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

【0084】

ここで、本明細書中に記載されるハメットの置換基定数 σ_p 値について説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(Mc Graw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年(南光堂)に詳しい。尚、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σ_p によ

り限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に包まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。また、本発明の一般式(2)の中には、ベンゼン誘導体ではない化合物も含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく σ_p 値を使用する。本発明において、 σ_p 値をこのような意味で使用する。

【0085】

ハメット置換基定数 σ_p 値が 0.60 以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基（例えばメチルスルホニル基、アリールスルホニル基（例えばフェニルスルホニル基））を例として挙げることができる。

ハメット σ_p 値が 0.45 以上の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基（例えばアセチル基）、アルコキシカルボニル基（例えばドデシルオキシカルボニル基）、アリールオキシカルボニル基（例えば、m-クロロフェノキシカルボニル）、アルキルスルフィニル基（例えば、n-プロピルスルフィニル）、アリールスルフィニル基（例えばフェニルスルフィニル）、スルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル、N, N-ジメチルスルファモイル）、ハロゲン化アルキル基（例えば、トリフルオロメチル）を挙げることができる。

ハメット置換基定数 σ_p 値が 0.30 以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ基）、カルバモイル基（例えば、N-エチルカルバモイル基、N, N-ジブチルカルバモイル基）、ハロゲン化アルコキシ基（例えば、トリフロロメチルオキシ基）、ハロゲン化アリールオキシ基（例えば、ペンタフロロフェニルオキシ基）、スルホニルオキシ基（例えばメチルスルホニルオキシ基）、ハロゲン化アルキルチオ基（例えば、ジフロロメチルチオ基）、2つ以上の σ_p 値が 0.15 以上の電子吸引性基で置換されたアリール基（例えば、2, 4-ジニトロフェニル基、ペンタクロロフェニル基）、およびヘテロ環（例えば、2-ベンゾオキサゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-フェニルー2-ベンゾイミダゾリル基）を挙げることができる。

σ_p 値が 0.20 以上の電子吸引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲ

ン原子などが挙げられる。

【0086】

前記一般式(1)で表されるアゾ染料として特に好ましい置換基の組み合わせは、 R^5 および R^6 として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、 R^5 および R^6 が共に水素原子であることは無い。

Gとして好ましい基は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アシルアミノ基であり、もっとも好ましくは水素原子、アミノ基、アシルアミノ基である。

Aのうち、好ましい基はピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環であり、さらにはピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。

また、 B^1 と B^2 の好ましい組み合わせは、 B^1 および B^2 がそれぞれ $=CR^1-$ 、 $-CR^2=$ であり、 R^1 、 R^2 は各々好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、カルボキシ基、シアノ基、カルバモイル基である。

【0087】

尚、前記一般式(1)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0088】

前記一般式(1)で表されるアゾ染料の具体例を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ染料は、下記の例に限定されるものではない。

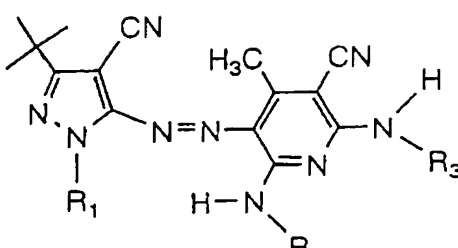
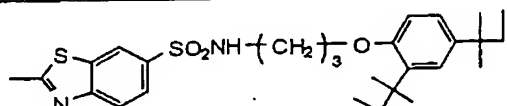
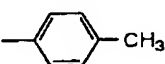
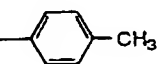
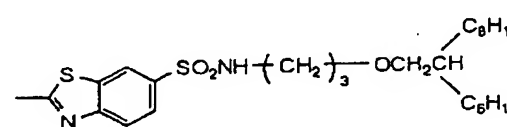
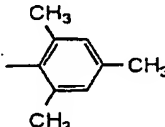
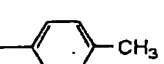
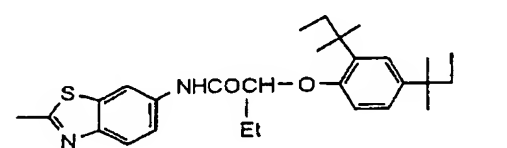
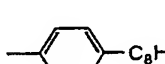
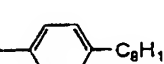
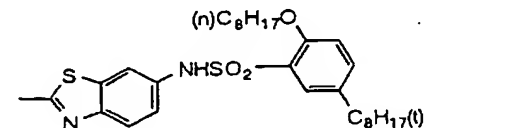
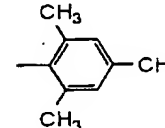
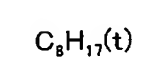
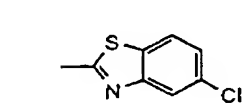
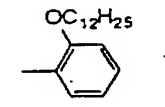
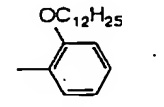
【0089】

【表 1】

染料	R ₁	R ₂	R ₃
a-1			
a-2			
a-3			
a-4			
a-5			


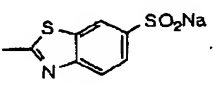
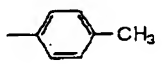
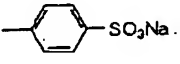

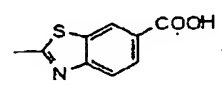
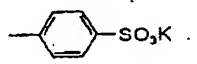
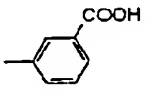

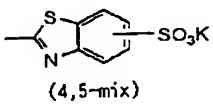
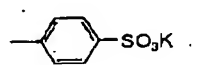
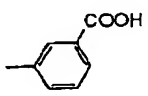

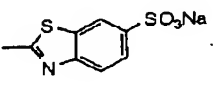
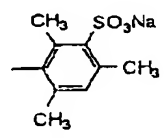
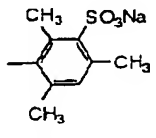

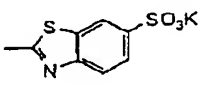
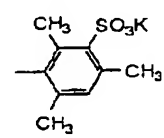
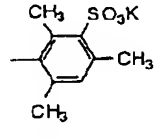

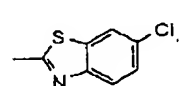
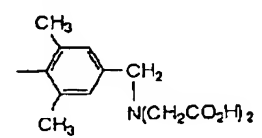
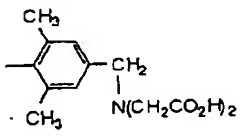

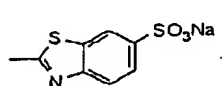
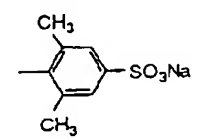
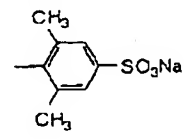
【0090】

【表 2】

			
染料	R ₁	R ₂	R ₃
a-6			
a-7			
a-8			
a-9			
a-10			

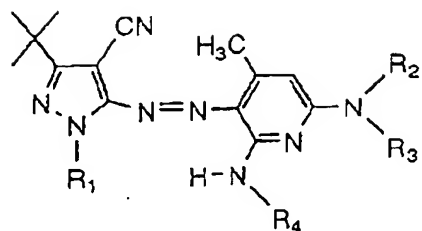
【0091】

【表 3】

染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-11				
a-12				
a-13				
a-14				
a-15				
a-16				
a-17				

【0092】

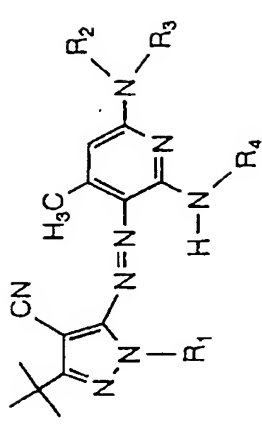
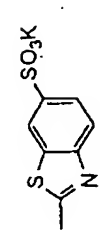
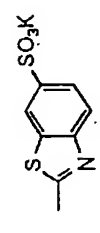
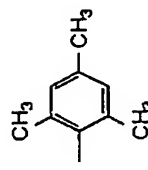

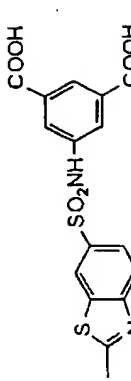
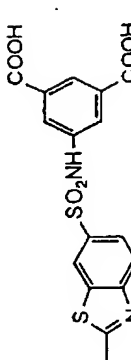
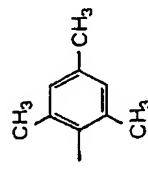

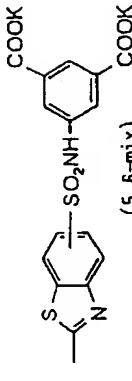
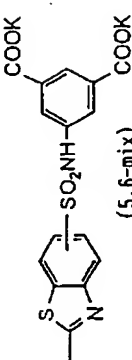
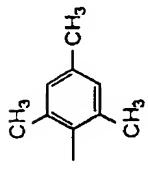

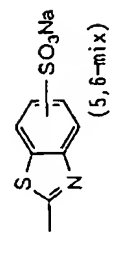
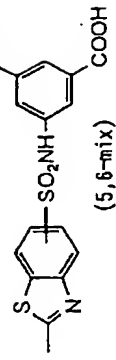
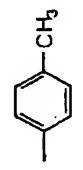
【表 4】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-18				
a-19		-SO ₂ CH ₃		
a-20		-COCH ₃	C ₈ H ₁₇ (t)	C ₈ H ₁₇ (t)
a-21		-SO ₂ CH ₃		C ₈ H ₁₇ (t)
a-22		H		
a-23		H		
a-24		H		
a-25				

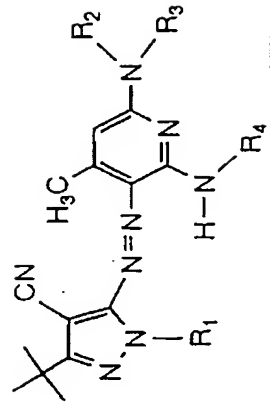
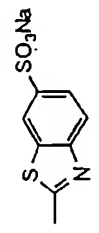
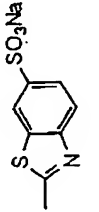
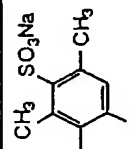
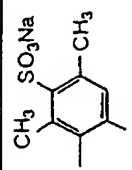
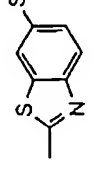
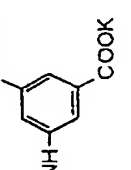
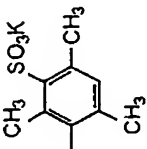
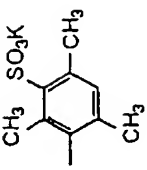
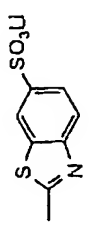
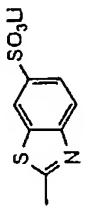
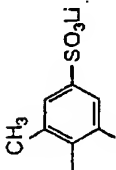
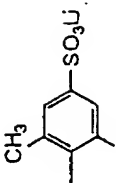
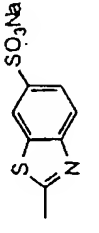
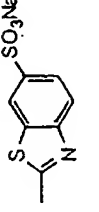
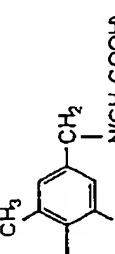
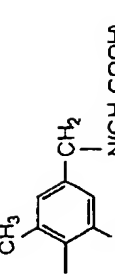
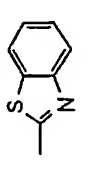
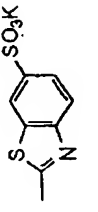
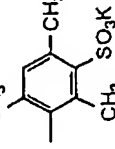
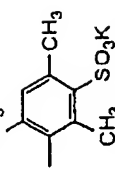
【0093】

【表 6】

染料	R ₁				R ₂				R ₃				R ₄			
a-32																
a-33																
a-34																
a-35																

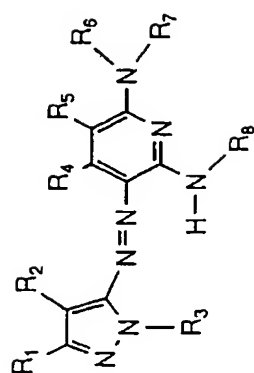
【0095】

【表 7】

染料				
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-36				
a-37				
a-38				
a-39				
a-40				

【0096】

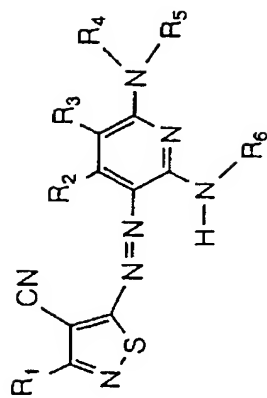
【表 8】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
a-41		CN		H	CONH ₂	SO ₂ CH ₃		
a-42		Br		COOEt	H		C ₈ H ₁₇ (t)	COCH ₃
a-43		SO ₂ CH ₃		CONH ₂	H			
a-44		CN		H	H			SO ₂ CH ₃
a-45		Br		H	CONH ₂			
a-46		CN		CH ₃	H			

【0097】

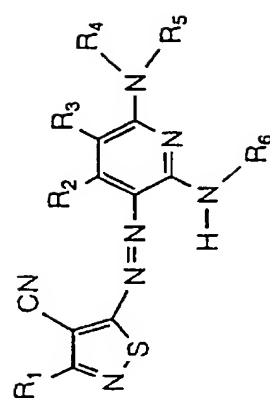
【表 9】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
b-1	CH ₃	CH ₃	CN	H		
b-2	CH ₃	CH ₃	CN	H		
b-3	CH ₃	CH ₃	CONH ₂	H		
b-4	CH ₃	CH ₃	H	H		
b-5	CH ₃	H	CN	H		

【0098】

【表 10】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
b-6	CH ₃	CH ₃	H			
b-7	CH ₃	CH ₃	H			
b-8	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃	SO ₃ Na	SO ₃ Na

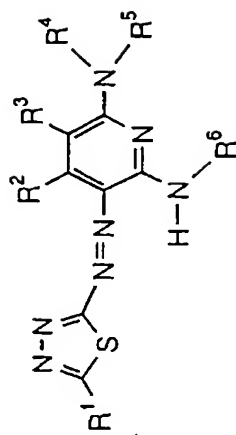
【0099】

【表 11】

染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
c-1		CH ₃	CN	H	C ₈ H ₁₇ (t)	
c-2		H	CONH ₂	H		
c-3		CH ₃	H			
c-4		CH ₃	H			
c-5		H	H			C ₈ H ₁₇ (t)

【0100】

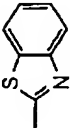
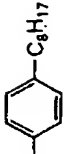
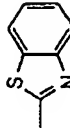
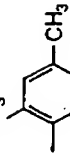
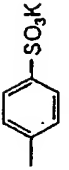
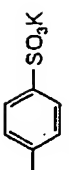
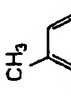
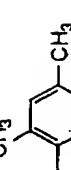
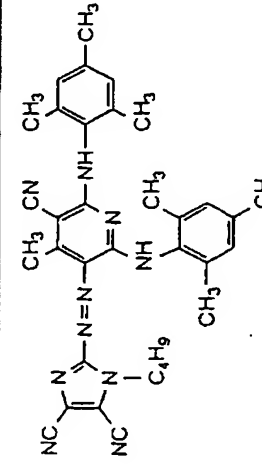
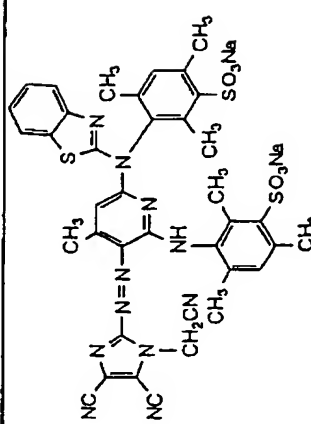
【表 12】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
d-1	Me	CH ₃	CN	H		
d-2	Me	CH ₃	CN	H		
d-3	Me	H	H			
d-4	Ph	CH ₃	CONH ₂	H		
d-5	Ph	CH ₃	H			

【0101】

【表 13】

染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
e-1	5-Cl	CH ₃	CONH ₂	H	C ₈ H ₁₇ (t)	C ₈ H ₁₇ (t)
e-2	5,6-diCl	H	H			COCH ₃
e-3	5,6-diCl	CH ₃	H			COCH ₃
e-4	5-CH ₃	H	CN	H		
e-5	5-NO ₂	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃		
f-1						
f-2						

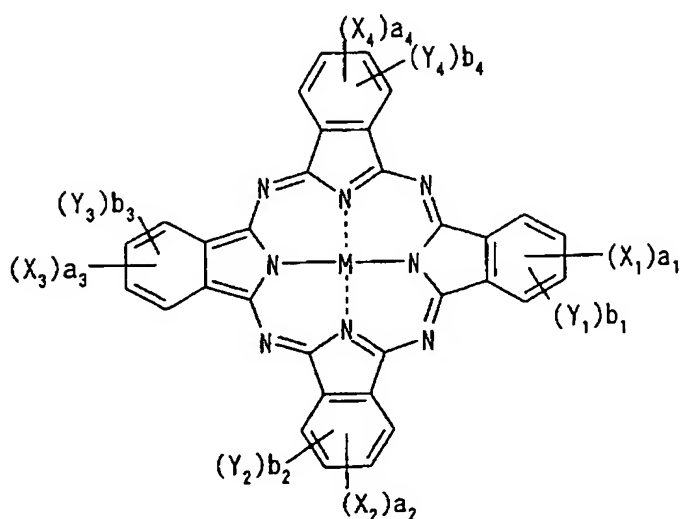
【0102】

本発明のインクジェット用インクのシアン及びライトシアン、あるいはダークイエローインクに好ましく用いることができ、画像堅牢性とカラーバランスの維持に有効なシアン染料として下記の一般式 (I) の染料がとくに好ましい。

【0103】

一般式 (I)

【化8】



【0104】

一般式 (I) において、 X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は、それぞれ独立に、 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ 、スルホ基、 $-CONR_1R_2$ 、または $-CO_2R_1$ を表す。 Z は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基を表す。 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基を表す。なお、 Z が複数個存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 は、それぞれ独立に、一価の置換基を表す。なお、 $X_1 \sim X_4$ および $Y_1 \sim Y_4$ のいず

れかが複数個存在するとき、それらは、同一でも異なってもよい。Mは、水素原子、金属原子またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。Mは、水素原子、金属原子またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。

$a_1 \sim a_4$ および $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ $X_1 \sim X_4$ および $Y_1 \sim Y_4$ の置換基数を表し、 $a_1 \sim a_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、全てが同時に0になることはなく、 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数である。

【0105】

本発明に用いる一般式 (I) の化合物について、さらに詳細に説明する。

一般式 (I) において、 X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は、それぞれ独立に、 $-\text{SO}-\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2-\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ 、スルホ基、 $-\text{CONR}_1\text{R}_2$ 、または $-\text{CO}_2\text{R}_1$ を表す。これらの置換基の中でも、 $-\text{SO}-\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2-\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ および $-\text{CONR}_1\text{R}_2$ が好ましく、特に $-\text{SO}_2-\text{Z}$ および $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ が好ましく、 $-\text{SO}_2-\text{Z}$ が最も好ましい。ここで、その置換基数を表す $a_1 \sim a_4$ のいずれかが2以上の数を表す場合、 $X_1 \sim X_4$ の内、複数存在するものは同一でも異なっても良く、それぞれ独立に上記のいずれかの基を表す。また、 X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は、それぞれ全く同じ置換基であってもよく、あるいは例えば X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 が全て $-\text{SO}_2-\text{Z}$ であり、かつ各 Z は異なるものを含む場合のように、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基であってもよく、あるいは互いに異なる置換基を、例えば $-\text{SO}_2-\text{Z}$ と $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ を含んでいてもよい。

【0106】

上記 Z は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。好ましくは、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基であり、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。

上記 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル

基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基を表す。なかでも、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、および置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、および置換複素環基がさらに好ましい。但し、 R_1 、 R_2 がいずれも水素原子であることは好ましくない。

【0107】

R_1 、 R_2 および Z が表す置換もしくは無置換のアルキル基としては、炭素原子数が1～30のアルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアルキル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述の Z 、 R_1 、 R_2 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していても良い。なお、アルキル基の炭素原子数は置換基の炭素原子を含まず、他の基についても同様である。

【0108】

R_1 、 R_2 および Z が表す置換もしくは無置換のシクロアルキル基としては、炭素原子数が5～30のシクロアルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述の Z 、 R_1 、 R_2 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、およびスルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していても良い。

【0109】

R_1 、 R_2 および Z が表す置換もしくは無置換のアルケニル基としては、炭素原

子数が2～30のアルケニル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアルケニル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述のZ、R₁、R₂、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していてもよい。

【0110】

R₁、R₂およびZが表す置換もしくは無置換のアラルキル基としては、炭素原子数が7～30のアラルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアラルキル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述のZ、R₁、R₂、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していてもよい。

【0111】

R₁、R₂およびZが表す置換もしくは無置換のアリール基としては、炭素原子数が6～30のアリール基が好ましい。置換基の例としては、後述のZ、R₁、R₂、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、染料の酸化電位を貴とし堅牢性を向上させるので電子吸引性基が特に好ましい。電子吸引性基としては、ハメットの置換基定数 σ_p 値が正のものが挙げられる。なかでも、ハロゲン原子、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基が好ましく、シアノ基、カルボキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基が更に好ましい。

【0112】

R₁、R₂およびZが表す複素環基としては、5員または6員環のものが好ましく、それらは更に縮環していてもよい。また、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であっても良い。以下にR₁、R₂およびZで表される複素環基を、置換位置を省略して複素環の形で例示するが、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置換することが可能である。ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。なかでも、芳香族複素環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示すると、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが挙げられる。それらは置換基を有していても良く、置換基の例としては、後述のZ、R₁、R₂、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。好ましい置換基は前記アリール基の置換基と、更に好ましい置換基は、前記アリール基の更に好ましい置換基とそれぞれ同じである。

【0113】

Y₁、Y₂、Y₃およびY₄は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、複素環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリ

ールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、複素環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、またはスルホ基を挙げる事ができ、各々はさらに置換基を有していてもよい。

【0114】

なかでも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0115】

Z、R₁、R₂、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を有することが可能な基であるときは、以下に挙げる置換基を更に有してもよい。

【0116】

炭素数1～12の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数7～18の直鎖または分岐鎖アラルキル基、炭素数2～12の直鎖または分岐鎖アルケニル基、炭素数2～12の直鎖または分岐鎖アルキニル基、炭素数3～12の直鎖または分岐鎖シクロアルキル基、炭素数3～12の直鎖または分岐鎖シクロアルケニル基（以上の各基は分岐鎖を有するものが染料の溶解性およびインクの安定性を向上させる理由から好ましく、不斉炭素を有するものが特に好ましい。以上の各基の具体例としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルスルホニルエチル基、3-フェノキシプロピル基、トリフルオロメチル基、シクロペンチル基）、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、アリール基（例えば、フェニル基、4-t-ブチルフェニル基、2,4-ジ-t-アミルフェニル基）、複素環基（例えば、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基）、

【0117】

シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-メタン

スルホニルエトキシ基)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、3-ニトロフェノキシ基、3-tert-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ基、3-メトキシカルバモイル基)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、4-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド基)、アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ基、ブチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチルブチルアミノ基)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ基、2-クロロアニリノ基、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド基、メチルウレイド基、N,N-ジブチルウレイド基)、スルファモイルアミノ基(例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ基)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、オクチルチオ基、2-フェノキシエチルチオ基)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基)、アルキルオキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基)、

【0118】

カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル基、N,N-ジブチルカルバモイル基)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル基、N,N-ジプロピルスルファモイル基、N-フェニルスルファモイル基)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、オクタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基)、複素環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ基、4-メトキシフェニルアゾ基、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ基、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ基)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ基、N-フェニルカルバモイルオキシ基)、

【0119】

シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ基、ジブチルメチルシリルオ

キシ基)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド基、N-フタルイミド基)、複素環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2,4-ジフェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ基、2-ピリジルチオ基)、スルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル基)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル基、オクチルオキシホスホニル基、フェニルホスホニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基)、アシル基(例えば、アセチル基、3-フェニルプロパノイル基、ベンゾイル基)、イオン性親水性基(例えば、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基および4級アンモニウム基)が挙げられる。

【0120】

前記一般式(I)で表されるフタロシアニン染料が水溶性である場合には、イオン性親水性基を有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例えば、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。対イオンのなかでも、アルカリ金属イオンが好ましく、特にリチウムイオンは染料の溶解性を高めインク安定性を向上させるため特に好ましい。

イオン性親水性基の数としては、フタロシアニン系染料1分子中少なくとも2個有することが好ましく、スルホ基および/またはカルボキシル基を少なくとも2個有することが特に好ましい。

【0121】

$a_1 \sim a_4$ および $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ $X_1 \sim X_4$ および $Y_1 \sim Y_4$ の置換基数を表す。 $a_1 \sim a_4$ は、それぞれ独立に、0~4の整数を表すが、全てが同時に0になることはない。 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ独立に、0~4の整数を表す。なお、 a_1

～ a_4 および $b_1 \sim b_4$ のいずれかが2以上の整数であるときは、 $X_1 \sim X_4$ および $Y_1 \sim Y_4$ のいずれかは複数個存在することになり、それらは同一でも異なってもよい。

【0122】

a_1 と b_1 は、 $a_1 + b_1 = 4$ の関係を満たす。特に好ましいのは、 a_1 が1または2を表し、 b_1 が3または2を表す組み合わせであり、そのなかでも、 a_1 が1を表し、 b_1 が3を表す組み合わせが最も好ましい。

a_2 と b_2 、 a_3 と b_3 、 a_4 と b_4 の各組み合わせにおいても、 a_1 と b_1 の組み合わせと同様の関係であり、好ましい組み合わせも同様である。

【0123】

Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

Mとして好ましいものは、水素原子の他に、金属元素として、Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi等が挙げられる。酸化物としては、VO、GeO等が好ましく挙げられる。また、水酸化物としては、Si(OH)₂、Cr(OH)₂、Sn(OH)₂等が好ましく挙げられる。さらに、ハロゲン化物としては、AlCl、SiCl₂、VCl、VCl₂、VOCl、FeCl、GaCl、ZrCl等が挙げられる。なかでも、Cu、Ni、Zn、Al等が好ましく、Cuが最も好ましい。

【0124】

また、L（2価の連結基）を介してPc（フタロシアニン環）が2量体（例えば、Pc-M-L-M-Pc）または3量体を形成してもよく、その時のMはそれぞれ同一であっても異なるものであってもよい。

【0125】

Lで表される2価の連結基は、オキシ基-O-、チオ基-S-、カルボニル基-CO-、スルホニル基-SO₂-、イミノ基-NH-、メチレン基-CH₂-、およびこれらを組み合わせて形成される基が好ましい。

【0126】

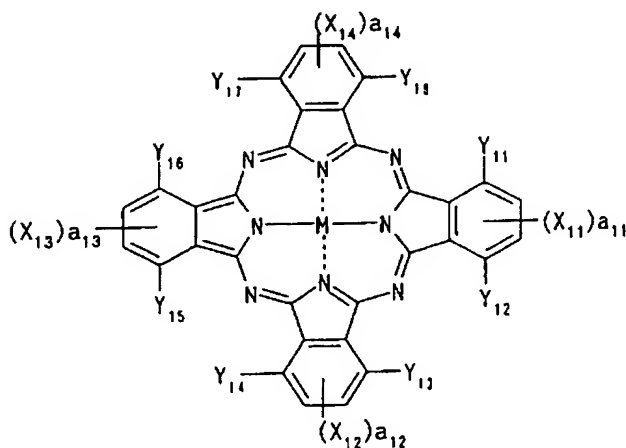
前記一般式 (I) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0127】

前記一般式 (I) で表されるフタロシアニン染料のなかでも、一般式 (II) で表される構造のフタロシアニン染料が更に好ましい。以下に本発明に特に好適な一般式 (II) で表されるフタロシアニン染料について詳しく述べる。

【0128】

【化9】



【0129】

一般式 (II) において、 $X_{11} \sim X_{14}$ 、 $Y_{11} \sim Y_{18}$ は一般式 (I) 中の $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$ とそれぞれ同義であり、好ましい例も同じである。また、Mは一般式 (I) 中のMと同義であり、好ましい例も同様である。

【0130】

一般式 (II) 中、 $a_{11} \sim a_{14}$ は、それぞれ独立に、1または2の整数であり、好ましくは $a_{11} + a_{12} + a_{13} + a_{14}$ は4以上6以下である。特に好ましくは a_{11}

$= a_{12} = a_{13} = a_{14} = 1$ である。

【0 1 3 1】

X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} および X_{14} は、それぞれ全く同じ置換基であってもよく、あるいは例えば X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 が全て $-SO_2-Z$ であり、かつ各 Z は異なるものを含む場合のように、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基であってもよく、あるいは互いに異なる置換基を、例えば $-SO_2-Z$ と $-SO_2NR_1R_2$ を含んでいてもよい。

一般式 (II) で表されるフタロシアニン染料のなかでも、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

【0 1 3 2】

$X_{11} \sim X_{14}$ としては、それぞれ独立に、 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ または $-CONR_1R_2$ が好ましく、特に $-SO_2-Z$ または $-SO_2NR_1R_2$ が好ましく、 $-SO_2-Z$ が最も好ましい。

【0 1 3 3】

Z は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、そのなかでも、置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が好ましい。また、会合性を高め堅牢性を向上させるという理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が置換基中に有する場合が好ましい。

【0 1 3 4】

R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、そのなかでも、水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基がより好ましい。ただし R_1 及び R_2 が共に水素原子であることは好ましくない。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が好ましい。また、会合性を高め堅牢性を向上させるという理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基

、スルホンアミド基が置換基中に有する場合は好ましい。

【0135】

$Y_{11} \sim Y_{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、またはスルホ基であることが好ましく、水素原子であることが最も好ましい。

$a_{11} \sim a_{14}$ は、それぞれ独立に、1または2であることが好ましく、全てが1であることが特に好ましい。

Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表し、特にCu、Ni、Zn、Alが好ましく、なかでも特にCuが最も好ましい。

【0136】

前記一般式(II)で表されるフタロシアニン染料が水溶性である場合には、イオン性親水性基を有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジニウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。対イオンのなかでも、アルカリ金属イオンが好ましく、特にリチウムイオンは染料の溶解性を高めインク安定性を向上させるため特に好ましい。

イオン性親水性基の数としては、フタロシアニン系染料1分子中に少なくとも2個有することが好ましく、スルホ基および／またはカルボキシル基を少なくとも2個有することが特に好ましい。

【0137】

前記一般式 (II) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0138】

本発明に係るフタロシアニン染料の化学構造としては、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のような電子吸引性基を、フタロシアニンの4つの各ベンゼン環に少なくとも一つずつ、フタロシアニン骨格全体の置換基の σ_p 値の合計で1.6以上となるように導入することが好ましい。

ハメットの置換基定数 σ_p 値について若干説明する。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年 L. P. Hammett により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean 編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年 (McGraw-Hill) や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年 (南光堂) に詳しい。

【0139】

前記一般式 (I) で表されるフタロシアニン誘導体は、その合成法によって不可避免的に置換基 X_n ($n=1\sim4$) および Y_m ($m=1\sim4$) の導入位置および導入個数が異なる類縁体混合物である場合が一般的であり、従って一般式はこれら類縁体混合物を統計的に平均化して表している場合が多い。本発明では、これらの類縁体混合物を以下に示す三種類に分類すると、特定の混合物が特に好ましいことを見出したものである。すなわち前記一般式 (I) および (II) で表されるフタロシアニン系染料類縁体混合物を置換位置に基づいて以下の三種類に分類して定義する。

【0140】

(1) β -位置換型: 2 およびまたは 3 位、6 およびまたは 7 位、10 およびまたは 11 位、14 およびまたは 15 位に特定の置換基を有するフタロシアニン染

料。

(2) α -位置換型: 1 およびまたは 4 位、5 およびまたは 8 位、9 およびまたは 12 位、13 およびまたは 16 位に特定の置換基を有するフタロシアニン染料。

(3) α , β -位混合置換型: 1 ~ 16 位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン染料。

【0141】

本明細書中において、構造が異なる（特に、置換位置が異なる）フタロシアニン染料の誘導体を説明する場合、上記 β -位置換型、 α -位置換型、 α , β -位混合置換型を使用する。

【0142】

本発明に用いられるフタロシアニン誘導体は、例えば白井-小林共著、(株)アイピーシー発行「フタロシアニン-化学と機能-」(P. 1~62)、C. C. Leznoff-A. B. P. Lever 共著、VCH発行'Phthalocyanines-Properties and Applications'(P. 1~54)等に記載、引用もしくはこれらに類似の方法を組み合わせることで合成することができる。

【0143】

本発明に用いる一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物は、世界特許00/17275号、同00/08103号、同00/08101号、同98/41853号、特開平10-36471号などに記載されているように、例えば無置換のフタロシアニン化合物のスルホン化、スルホニルクロライド化、アミド化反応を経て合成することができる。この場合、スルホン化がフタロシアニン核のどの位置でも起こり得る上にスルホン化される個数も制御が困難である。従って、このような反応条件でスルホ基を導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基の位置と個数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位置の異なる混合物を与える。従ってそれを原料として本発明の化合物を合成する時には、複素環置換スルファモイル基の個数や置換位置は特定できないので、本発明のインクセットに適した化合物としては置換基の個数や置換位置の異なる化合物が何種類か含ま

れる α , β -位混合置換型混合物として得られる。

【0144】

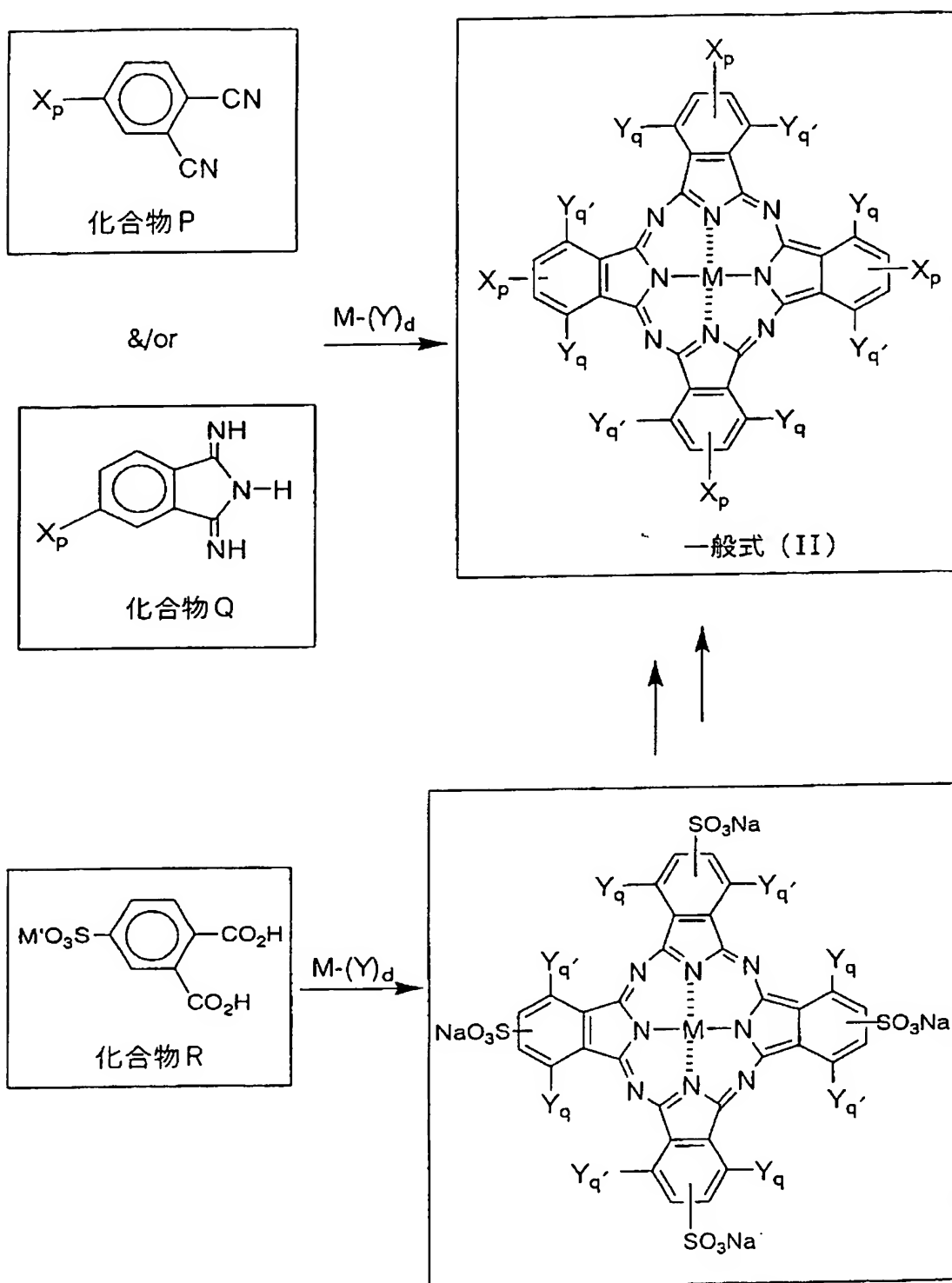
前述したように、例えばスルファモイル基のような電子求引性基を数多くフタロシアニン核に導入すると酸化電位がより貴となり、オゾン耐性が高まる。上記の合成法に従うと、電子求引性基が導入されている個数が少ない、即ち酸化電位がより卑であるフタロシアニン染料が混入してくることが避けられない。従って、オゾン耐性を向上させるためには、酸化電位がより卑である化合物の生成を抑えるような合成法を用いることがより好ましい。

【0145】

本発明において一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物は、例えば下記式で表されるフタロニトリル誘導体 (化合物 P) および／またはジイミノイソインドリン誘導体 (化合物 Q) を一般式 (III) で表される金属誘導体と反応させるか、或いは下記式で表される 4-スルホフタロニトリル誘導体 (化合物 R) と一般式 (III) で表される金属誘導体を反応させて得られるテトラスルホフタロシアニン化合物から誘導することができる。

【0146】

【化10】



【0147】

上記各式中、 X_p は上記一般式 (II) における X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} または X_{14} に

相当する。また、 Y_q 、 $Y_{q'}$ は、それぞれ上記一般式 (II) における Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{13} 、 Y_{14} 、 Y_{15} 、 Y_{16} 、 Y_{17} または Y_{18} に相当する。化合物 R において、 M' はカチオンを表す。

M' が表わすカチオンとしては、Li、Na、Kなどのアルカリ金属イオン、またはトリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオンなどの有機カチオンなどが挙げられる。

【0148】

一般式 (III) : $M-(Y)_d$

一般式 (III) 中、 M は前記一般式 (I) および (II) の M と同義であり、 Y はハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの1価または2価の配位子を示し、 d は1～4の整数である。

【0149】

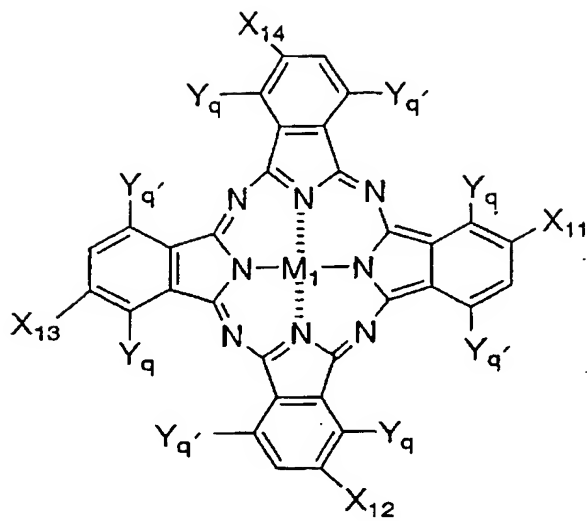
即ち、上記の合成法に従えば、望みの置換基を特定の数だけ導入することができる。特に本発明のように酸化電位を貴とするために電子求引性基を数多く導入したい場合には、上記の合成法は、一般式 (I) のフタロシアニン化合物を合成するための既に述べた方法と比較して極めて優れたものである。

【0150】

かくして得られる前記一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物は、通常、 X_p の各置換位置における異性体である下記一般式 (a) - 1 ~ (a) - 4 で表される化合物の混合物、すなわち β -位置換型となっている。

【0151】

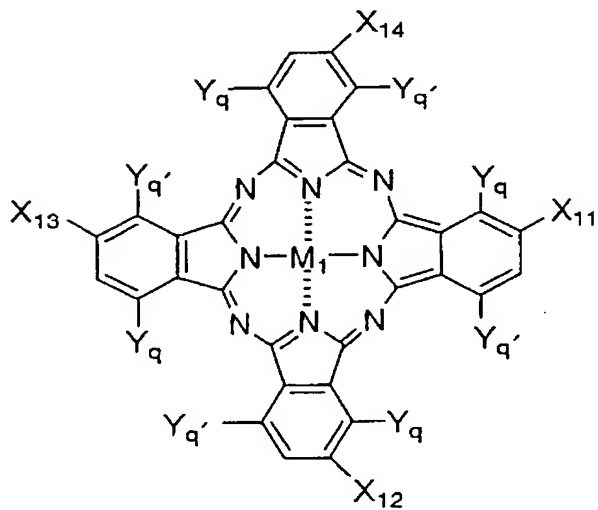
【化 1 1】



一般式 (a) - 1

【 0 1 5 2】

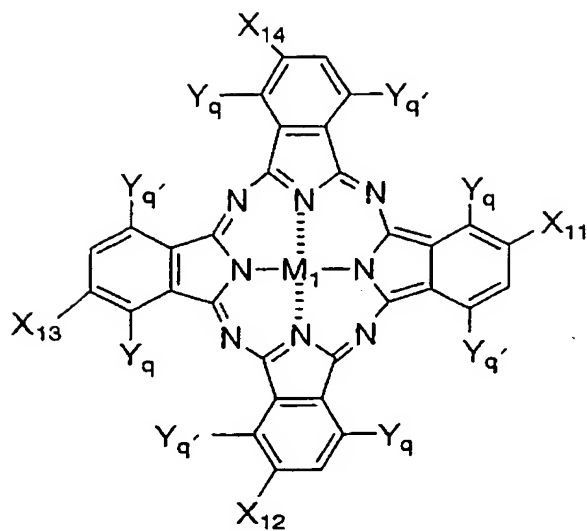
【化 1 2】



一般式 (a) - 2

【 0 1 5 3】

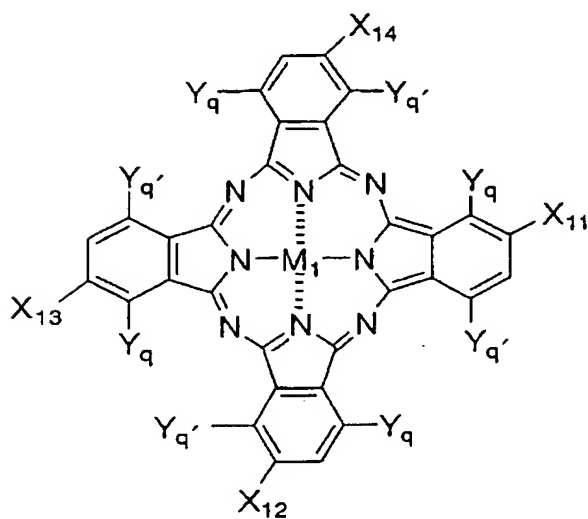
【化 1 3】



一般式 (a) - 3

【 0 1 5 4】

【化 1 4】



一般式 (a) - 4

【 0 1 5 5】

上記合成法において、 X_p として全て同一のものを使用すれば X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} および X_{14} が全く同じ置換基である β -位置換型フタロシアニン染料を得ることができる。一方、 X_p として異なるものを組み合わせて使用すれば、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基をもつ染料や、あるいは、互いに異なる種類の置換基をもつ染料を合成することができる。一般式(II)の染料のなかでも、互いに異なる電子吸引性置換基を持つこれらの染料は、染料の溶解性、会合性、インクの経時安定性などを調整できるので、特に好ましい。

【0156】

本発明では、いずれの置換型においても酸化電位が1.0V (vs SCE)よりも貴であることが堅牢性の向上に非常に重要であることが見出され、その効果の大きさは前記先行技術から全く予想することができないものであった。また、原因は詳細には不明であるが、なかでも、 α 、 β -位混合置換型よりは β -位置換型の方が色相、光堅牢性、オゾンガス耐性等において明らかに優れている傾向にあった。

【0157】

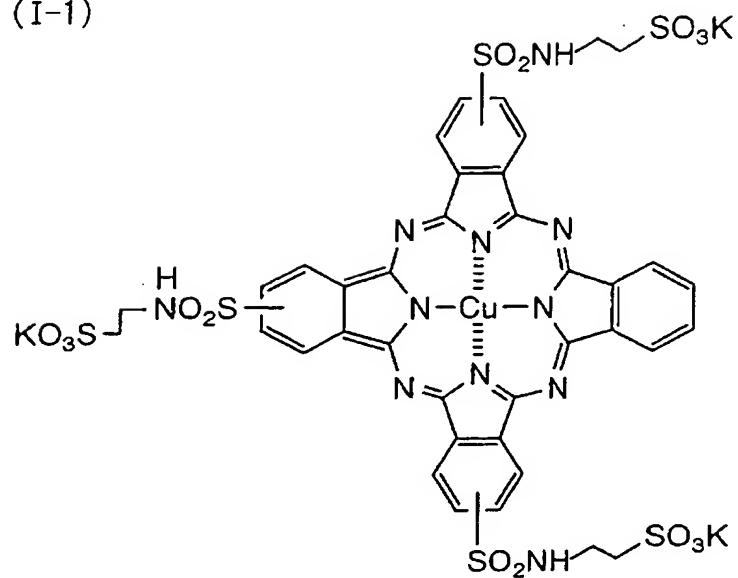
前記一般式(I)および(II)で表されるフタロシアニン染料の具体例(一般式(I)に該当する例示化合物I-1～I-12および一般式(II)に該当する例示化合物101～190)を下記に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン染料は、下記の例に限定されるものではない。

【0158】

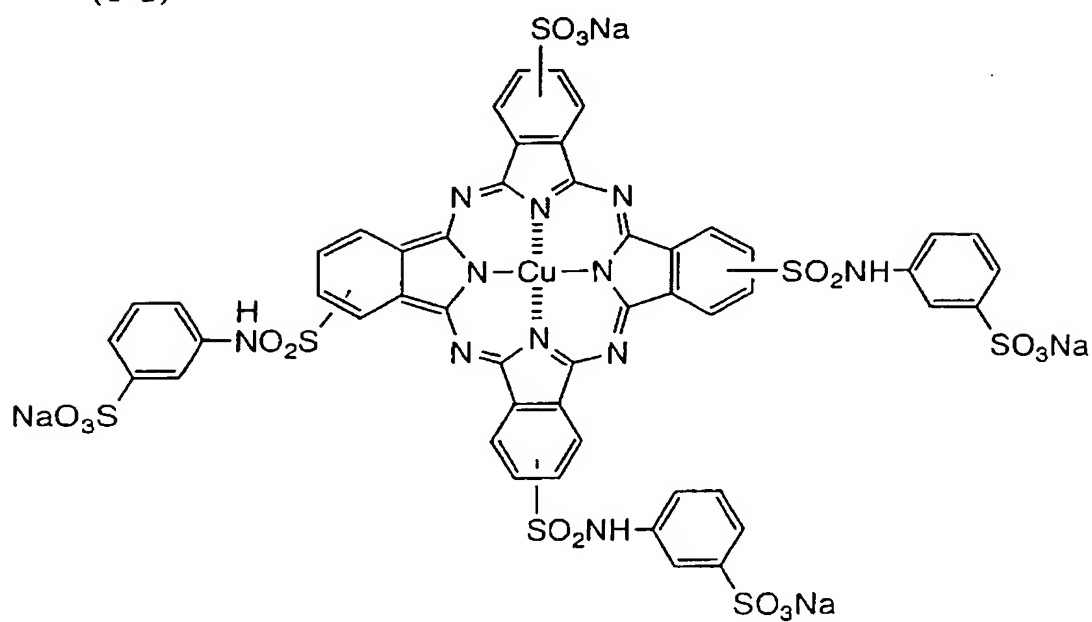
【化 15】

例示化合物

(I-1)



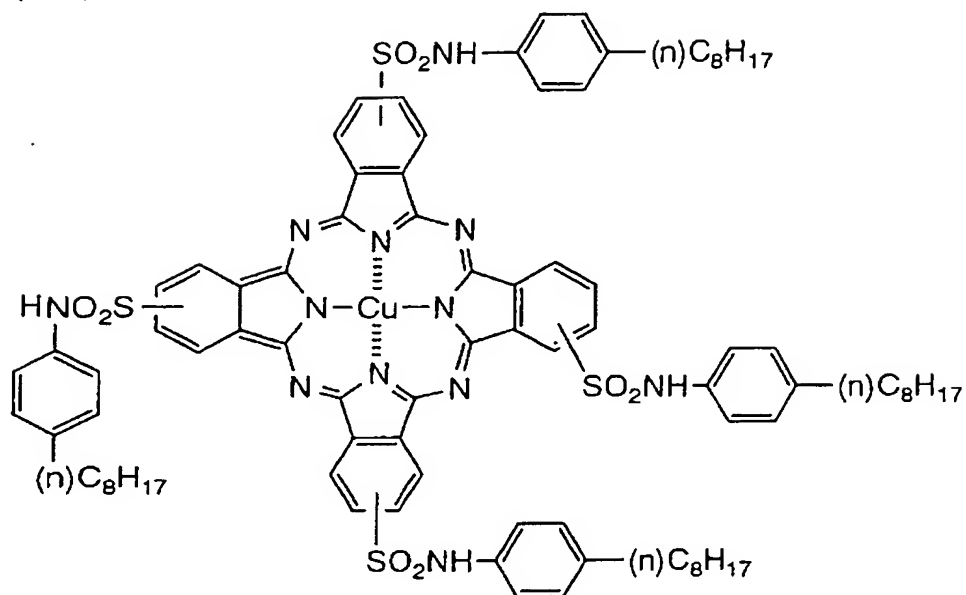
(I-2)



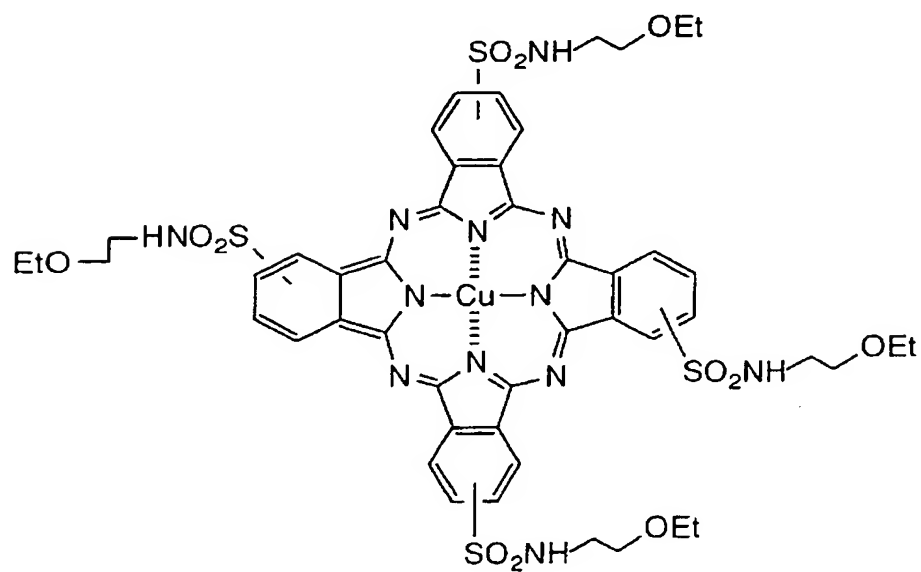
【 0 1 5 9 】

【化 16】

(I-3)



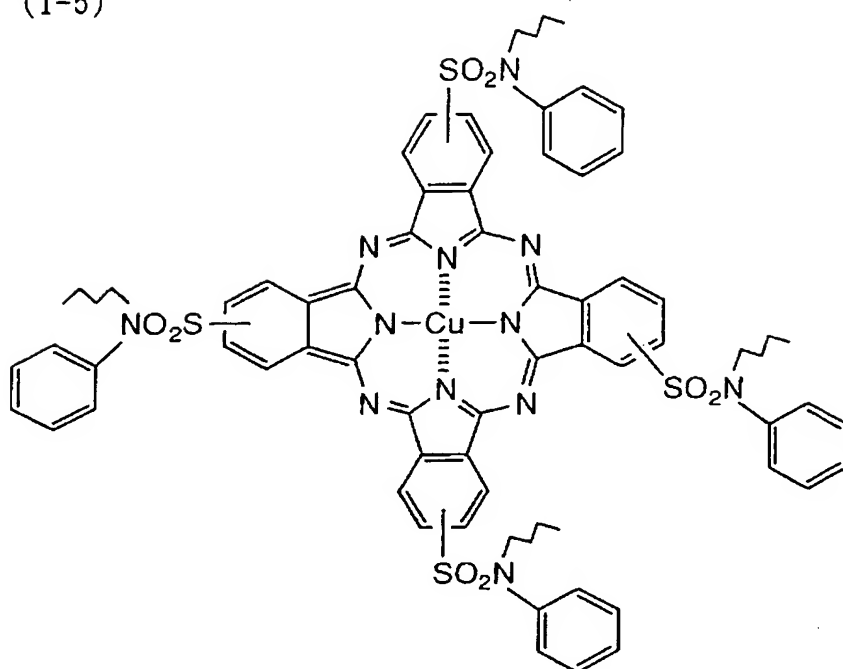
(I-4)



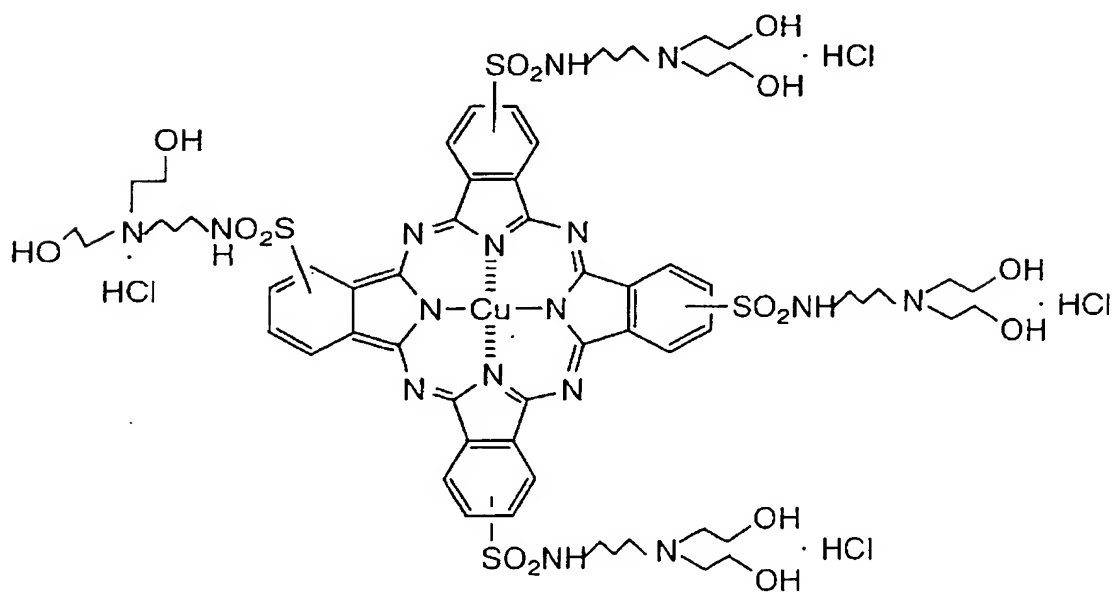
【0160】

【化 17】

(I-5)



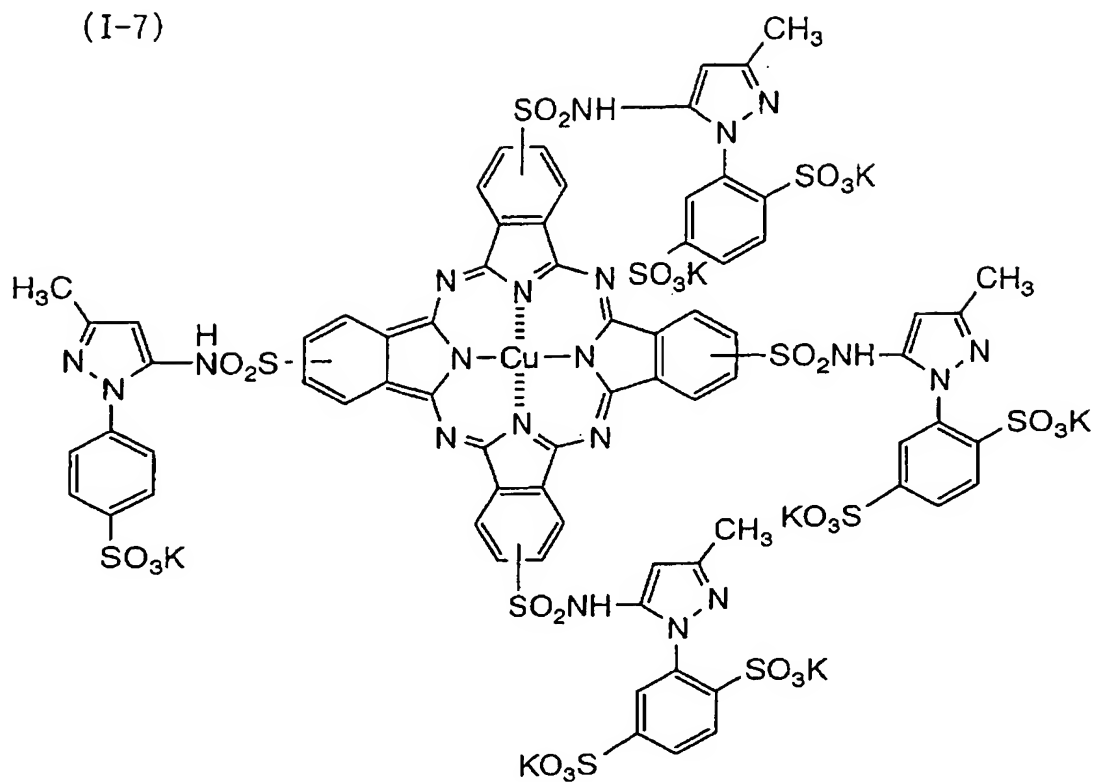
(I-6)



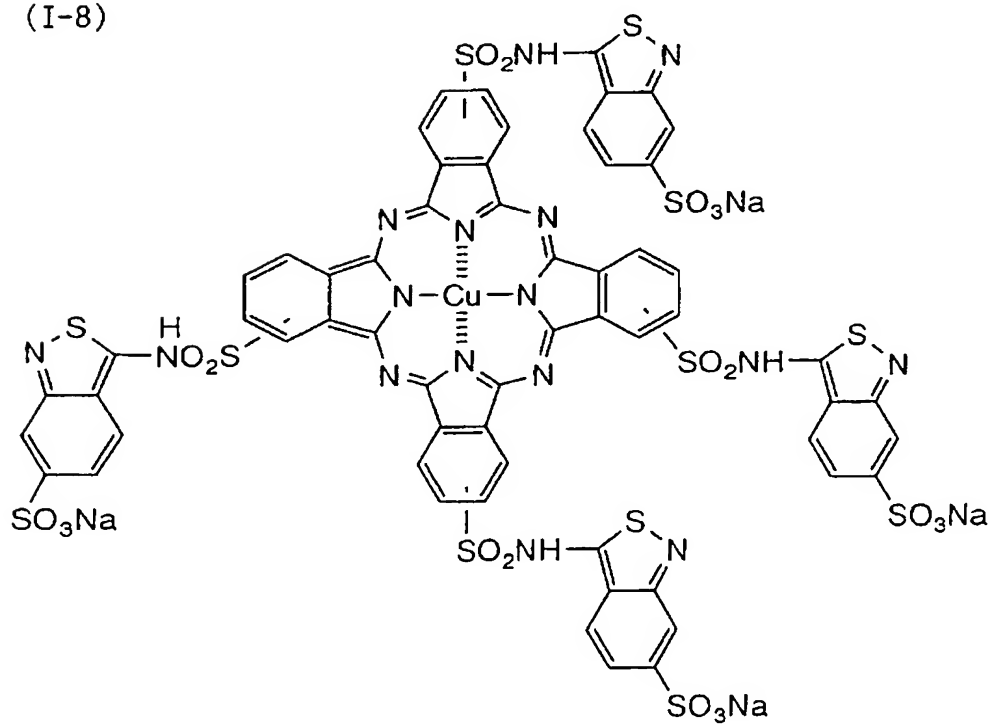
【0161】

【化 18】

(I-7)



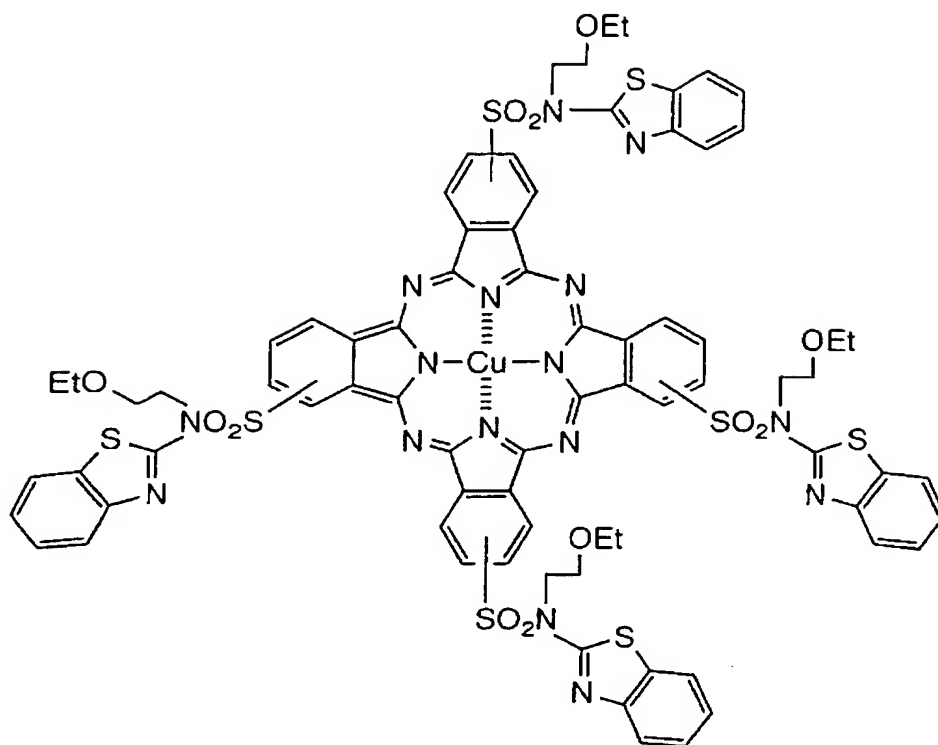
(I-8)



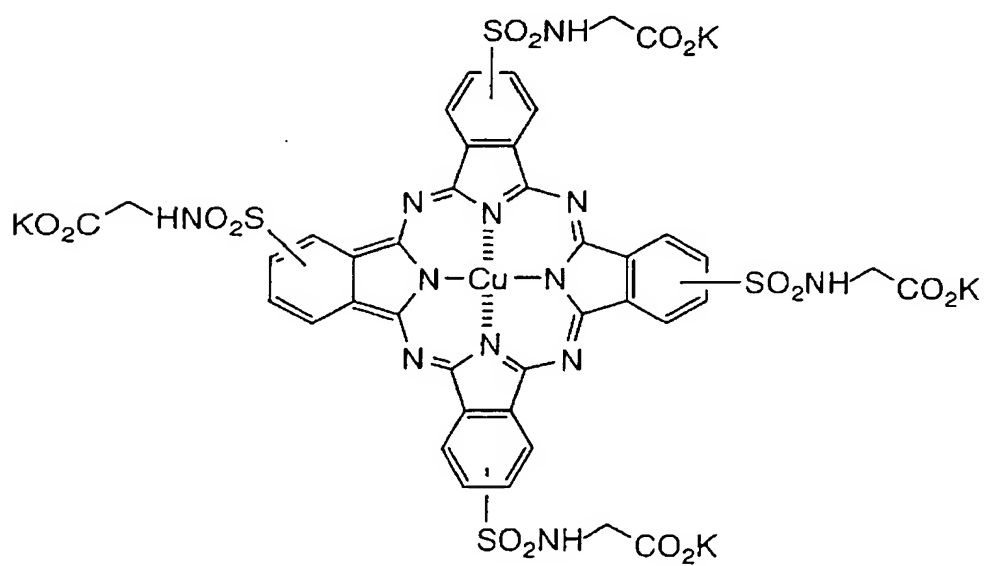
【0162】

【化 19】

(I-9)



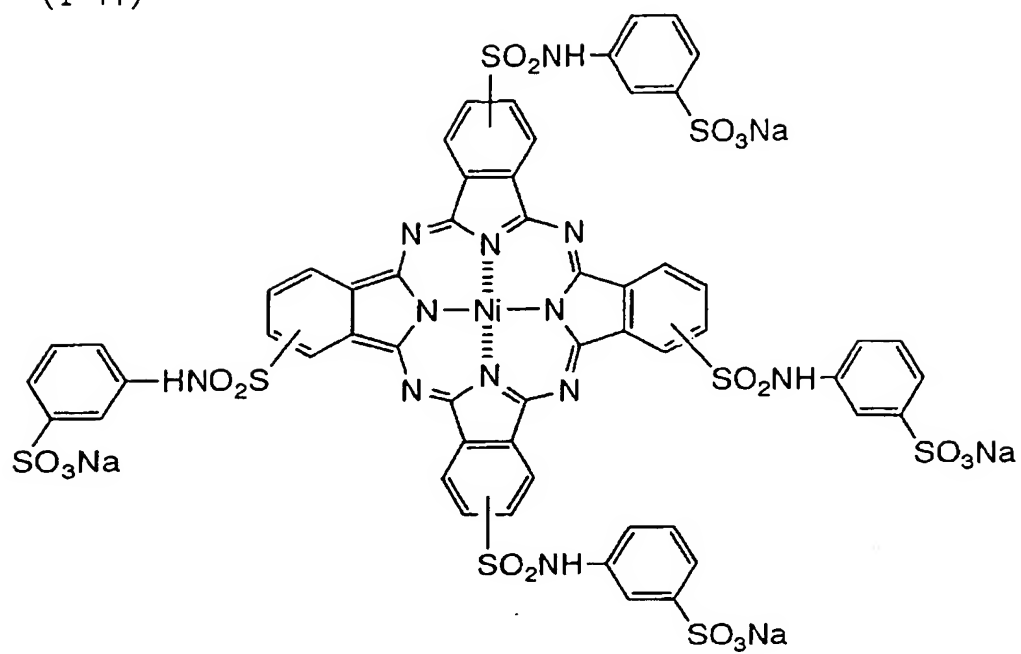
(I-10)



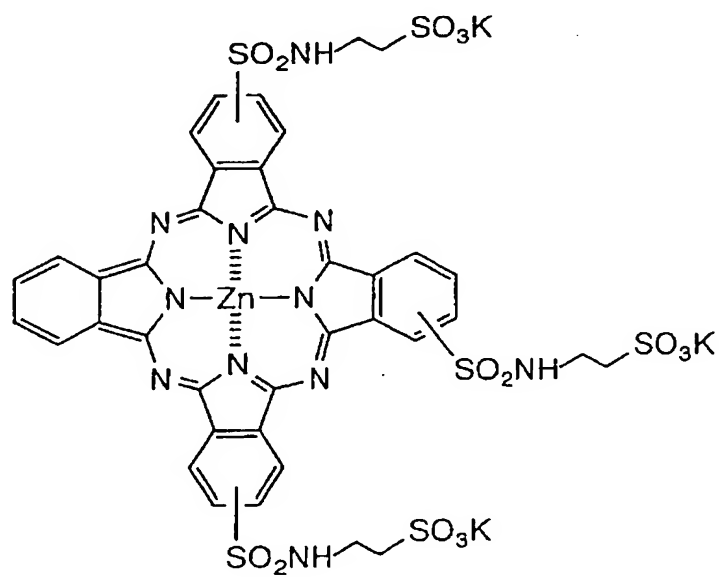
【0163】

【化 20】

(I-11)

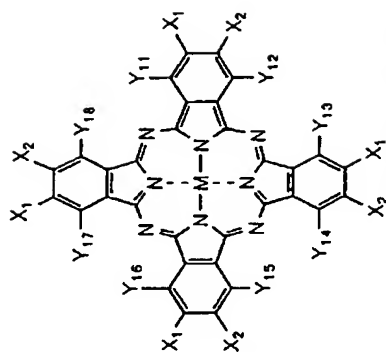


(I-12)



【0164】

【表 14】

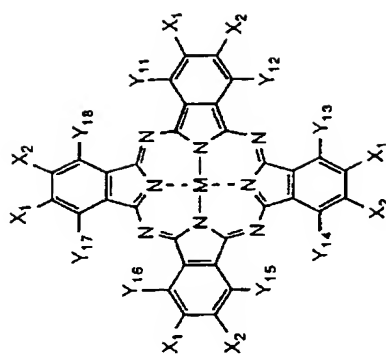


表中 (X₁, X₂)、(Y₁₁, Y₁₂)、(Y₁₃, Y₁₄)、(Y₁₅, Y₁₆)、(Y₁₇, Y₁₈)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
101	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
102	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH(OH)-CO-NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Na	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
103	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
104	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
105	Ni	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
106	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Li	-CN	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
107	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ CH ₂ -COOLi	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
108	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ CH ₂ -COOLi	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
109	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ CH ₂ -COOLi	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
110	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ CH ₂ -COOLi	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【0165】

【表 15】

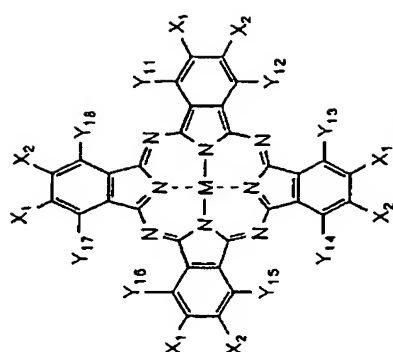


表中 (X_1 , X_2), (Y_{11} , Y_{12}), (Y_{13} , Y_{14}), (Y_{15} , Y_{16}), (Y_{17} , Y_{18}) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X_1	X_2	Y_{11}	Y_{12}	Y_{13}	Y_{14}	Y_{15}	Y_{16}	Y_{17}	Y_{18}
111	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$ OH 	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
112	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ OH 	$-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
113	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$ OH 	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
114	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ OH 	$-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
115	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$ CH ₃ 	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
116	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$ OH 	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
117	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$ COOLi 	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H

【0166】

【表 17】

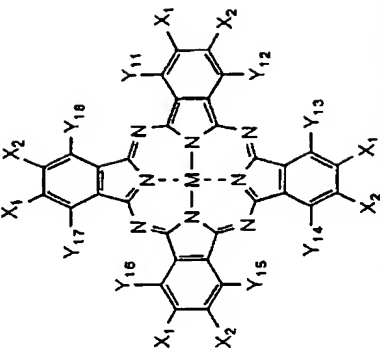


表中 (X_1 , X_2), (Y_1 , Y_2), (Y_3 , Y_4), (Y_5 , Y_6), (Y_7 , Y_8), (Y_9 , Y_{10}), (Y_{11} , Y_{12}) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X_1	X_2	Y_1 , Y_2	Y_3 , Y_4	Y_5 , Y_6	Y_7 , Y_8	Y_9 , Y_{10}
125	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
126	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
127	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
128	Zn	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}-\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$	-CN	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
129	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
130	Cu	$-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9(\text{t})$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
131	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【0168】

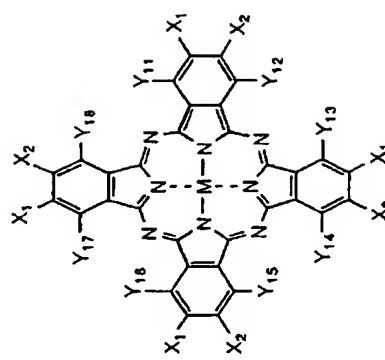
【表 18】



表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
132	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
133	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
134	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
135	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
136	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【表 19】




表中 (X₁, X₂)、(Y₁₁, Y₁₂)、(Y₁₃, Y₁₄)、(Y₁₅, Y₁₆)、(Y₁₇, Y₁₈)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	H	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
137	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
138	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
139	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
140	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【表 2 1】

M-PC(Xp₁)(Xp₂)_n 表中(Xp₁)、(Xp₂)の各置換基のβ位置換基の順序は順不同である。

化合物 No.	M	Xp ₁	m	Xp ₂	n
146	Cu	CH_3 -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH-SO ₃ Li	3	OH -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH-CH ₃	1
147	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH-SO ₃ Li	3	OH -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH-CH ₃	1
148	Cu	CH_3 -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH-SO ₃ Li	3	-SO ₂ NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OH	1
149	Cu	CH_3 -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH-SO ₃ Li	2	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO-N-(CH ₂ -CH ₂ -OH) ₂	2
150	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -COONa	3	CH_3 -SO ₂ NH-CH-CH ₂ OH	1
151	Cu	OH -SO ₂ -NH-  -SO ₂ NH-CH ₂ -CH-SO ₃ Li	3	-SO ₂ NH-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OH	1
152	Cu	CH_3 -SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH-SO ₃ Li	2.5	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OH	1.5
153	Cu	CH_3 -SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH-SO ₃ Na	2	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO-N-(CH ₂ -CH ₂ -OH) ₂	2
154	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Li	3	OH -SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH-CH ₂ -CH ₃	1
155	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOK	2	OH -SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH-CH ₂ -COOK	2
156	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Li	3	OH -SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Li	1
157	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Li	2	OH -SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH-CH ₂ -COOK	2

【表 24】

M-Pc(Xp_1)_n(Xp_2)_m 表中(Xp_1)、(Xp_2)の各置換基のβ位置換基の順序は順不同である。

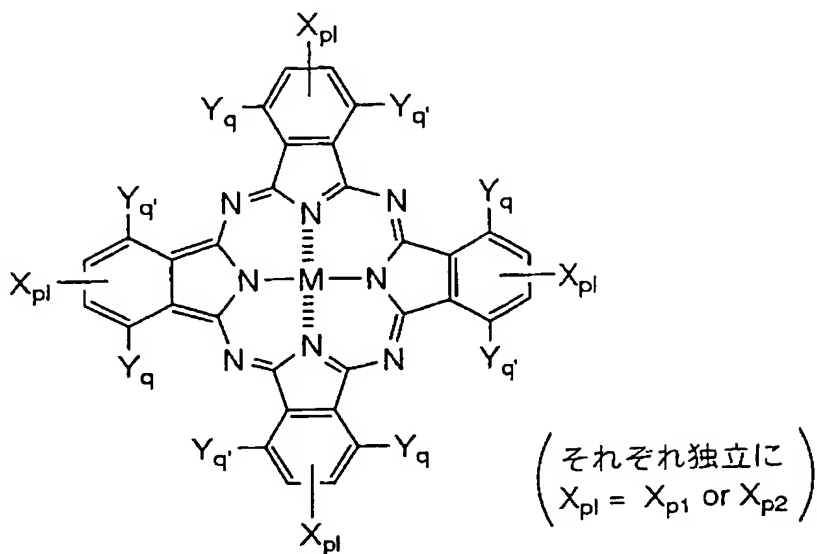
化合物 No.	M	Xp_1	m	Xp_2	n
183	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$	2
184	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
185	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
186	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{OH}$	1
187	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	1
188	Cu	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
189	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
190	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	3	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1

【0175】

なお、表21～表24のM-Pc (X_{p1})_m (X_{p2})_nで示されるフタロシアニン化合物の構造は下記の通りである

【0176】

【化21】



【0177】

前記一般式 (I) で表されるフタロシアニン染料は、前述した特許に従って合成することが可能である。また、一般式 (II) で表されるフタロシアニン染料は、前記した合成方法の他に、特開2001-226275号、同2001-96610号、同2001-47013号、同2001-193638号の各公報に記載の方法により合成することができる。また、出発物質、染料中間体および合成ルートについてはこれらに限定されるものでない。

【0178】

本発明のインクについて上記した染料や顔料などの着色剤に係る説明以外について述べる。

【0179】

本発明のインクには、一般式 (1) で表される化合物以外の界面活性剤をも含有させることができる。

本発明では、インクに一般式(1)で表される化合物及び必要に応じてさらにその他の界面活性剤を含有させ、インクの液物性を調整することで、インクの吐出安定性を向上させ、画像の耐水性の向上や印字したインクの滲みの防止などに優れた効果を持たせることができる。

そのような界面活性剤としては、例えばドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルオキシスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤、セチルピリジニウムクロライド、トリメチルセチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤や、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のノニオン性界面活性剤などが挙げられる。中でも特にノニオン系界面活性剤が好ましく使用される。

【0180】

界面活性剤の含有量はインクに対して0.001～15質量%、好ましくは0.005～10質量%、更に好ましくは0.01～5質量である。

【0181】

本発明のインクに用いるインクは、水性媒体中に前記の染料と界面活性剤を溶解および／または分散させることによって作製することができる。本発明における「水性媒体」とは、水又は水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて湿潤剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを意味する。

【0182】

本発明のインク液を調液する際には、水溶性インクの場合、まず水に溶解することが好ましい。そのあと、各種溶剤や添加物を添加し、溶解、混合して均一なインク液とする。

このときの溶解方法としては、攪拌による溶解、超音波照射による溶解、振とうによる溶解等種々の方法が使用可能である。中でも特に攪拌法が好ましく使用される。攪拌を行う場合、当該分野では公知の流動攪拌や反転アジターやディゾルバを利用した剪断力を利用した攪拌など、種々の方式が利用可能である。一方では、磁気攪拌子のように、容器底面との剪断力を利用した攪拌法も好ましく利

用できる。

【0183】

本発明において用いることができる水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール）、グリコール誘導体（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル）、アミン（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン）およびその他の極性溶媒（例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン）が挙げられる。尚、前記水混和性有機溶剤は、2種類以上を併用してもよい。

【0184】

前記染料が油溶性染料の場合は、該油溶性染料を高沸点有機溶媒中に溶解させ、水性媒体中に乳化分散させることによって調製することができる。

本発明に用いられる高沸点有機溶媒の沸点は150℃以上であるが、好ましくは170℃以上である。

例えば、フタル酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2,4-ジ-tert-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1,1-ジエチルプロピル）フタレート）、リン酸又はホスホンのエステル類（例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスフェート）、安息香酸エステル酸（例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、2,4-ジクロロベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート）、アミド類（例えば、N,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジエチラウリルアミド）、アルコール類またはフェノール類（イソステアリルアルコール、2,4-ジ-tert-アミルフェノールなど）、脂肪族エステル類（例えば、コハク酸ジブトキシエチル、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、テトラデカン酸2-ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレート）、アニリン誘導体（N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど）、塩素化パラフィン類（塩素含有量10%~80%のパラフィン類）、トリメシン酸エステル類（例えば、トリメシン酸トリブチル）、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類（例えば、2,4-ジ-tert-アミルフェノール、4-ドデシルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-（4-ドデシルオキシフェニルスルホニル）フェノール）、カルボン酸類（例えば、2-（2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ）酪酸、2-エトキシオクタノデカン酸）、アルキルリン酸類（例えば、ジ-2（エチルヘキシル）リン酸、ジフェニルリン酸）などが挙げられる。高沸点

有機溶媒は油溶性染料に対して質量比で0.01～3倍量、好ましくは0.01～1.0倍量で利用できる。高沸点溶媒が存在していると、染料やその他の不揮発性成分をインクに分散する際に、析出しにくく、インクの安定性が向上して吐出安定性もよい。

これらの高沸点有機溶媒は単独で使用しても、数種の混合〔例えばトリクレジルホスフェートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジブチルフタレートとポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド)〕で使用してもよい。

【0185】

本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例及び／またはこれら高沸点有機溶媒の合成方法は例えば米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,319A号、同第286,253A号、同第289,820A号、同第309,158A号、同第309,159A号、同第309,160A号、同第509,311A号、同第510,576A号、東独特許第147,009号、同第157,147号、同第159,573号、同第225,240A号、英国特許第2,091,124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同

51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。

上記高沸点有機溶媒は、油性染料に対し、質量比で0.01～3.0倍量、好ましくは0.01～1.0倍量で使用する。

【0186】

本発明では油性染料や高沸点有機溶媒は、水性媒体中に乳化分散して用いられる。乳化分散の際、乳化性の観点から場合によっては低沸点有機溶媒を用いることができる。低沸点有機溶媒としては、常圧で沸点約30℃以上150℃以下の有機溶媒である。例えばエステル類（例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、 β -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート）、アルコール類（例えばイソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール）、ケトン類（例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン）、アミド類（例えばジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドン）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン）等が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

【0187】

乳化分散は、高沸点有機溶媒と場合によっては低沸点有機溶媒の混合溶媒に染料を溶かした油相を、水を主体とした水相中に分散し、油相の微小油滴を作るために行われる。この際、水相、油相のいずれか又は両方に、後述する界面活性剤、湿潤剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤を必要に応じ

て添加することができる。

乳化法としては水相中に油相を添加する方法が一般的であるが、油相中に水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。なお、本発明に用いるアゾ染料が水溶性で、添加剤が油溶性の場合にも前記乳化法を適用し得る。

【0188】

乳化分散するには、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤である SURFYNOLS (Air Products & Chemicals 社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119 (1989年) 記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0189】

また、乳化直後の安定化を図る目的で、上記界面活性剤と併用して水溶性ポリマーを添加することもできる。水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。さらに染料分散物の安定化のためには実質的に水性媒体中に溶解しないアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類

、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類の重合により得られるポリビニルやポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート等も併用することができる。これらのポリマーは $-SO_3^-$ 、 $-COO^-$ を含有していること好ましい。これらの実質的に水性媒体中に溶解しないポリマーを併用する場合、高沸点有機溶媒の20質量%以下用いられることが好ましく、10質量%以下で用いられることがより好ましい。

【0190】

乳化分散により油溶性染料や高沸点有機溶媒を分散させて水性インクとする場合、特に重要なのはその粒子サイズのコントロールである。インクジェットにより画像を形成した際の、色純度や濃度を高めるには平均粒子サイズを小さくすることが必須である。体積平均粒径で好ましくは $1\mu m$ 以下、より好ましくは $5\sim 100nm$ である。

前記分散粒子の体積平均粒径および粒度分布の測定方法には静的光散乱法、動的光散乱法、遠心沈降法のほか、実験化学講座第4版の417～418ページに記載されている方法を用いるなど、公知の方法で容易に測定することができる。例えば、インク中の粒子濃度が0.1～1質量%になるように蒸留水で希釈して、市販の体積平均粒径測定機（例えば、マイクロトラックUPA（日機装（株）製））で容易に測定できる。更に、レーザードップラー効果を利用した動的光散乱法は、小サイズまで粒径測定が可能であり特に好ましい。

体積平均粒径とは粒子体積で重み付けした平均粒径であり、粒子の集合において、個々の粒子の直径にその粒子の体積を乗じたものの総和を粒子の総体積で割ったものである。体積平均粒径については「高分子ラテックスの化学（室井 宗一著 高分子刊行会）」の119ページに記載がある。

【0191】

また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな影響を与えることが明らかになった。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成することによってインクの不吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。これを防止するためには、インクにした時にインク $1\mu l$ 中で $5\mu m$ 以上の粒子を10個以下、 $1\mu m$ 以上の粒子を10

00個以下に抑えることが重要である。

これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることができる。これらの分離手段は乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でもよい。

平均粒子サイズを小さくし、且つ粗大粒子を無くす有効な手段として、機械的な乳化装置を用いることができる。

【0192】

乳化装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、高圧ホモジナイザーの使用は特に好ましいものである。

高圧ホモジナイザーは、US-4533254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー（A. P. V GAULIN INC.）、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC.）、アルティマイザー（株式会社スギノマシン）等がある。

また、近年になってUS-5720551号に記載されているような、超高圧ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高圧ジェット流を用いた乳化装置の例として、DeBEE2000（BEE INTERNATIONAL LTD.）があげられる。

【0193】

高圧乳化分散装置で乳化する際の圧力は50MPa以上であり、好ましくは60MPa以上、更に好ましくは180MPa以上である。

例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのは特に好ましい方法である。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通過させる方法も好ましい方法である。

高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から低沸点溶媒を除去するのが好ましい。低沸点溶媒を除去する方法は溶媒の種類に応じて各種の公知の方法を用いることができる。即ち、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等である。この低沸点有機溶剤の除去工程は乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

【0194】

なお、インクジェット用インクの調製方法については、特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号の各公報に詳細が記載されていて、本発明に係るインクジェット用インクセットに用いるインクの調製にも利用できる。

【0195】

本発明のインクセットに用いるインクジェット記録用インクには、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙によりよく浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

【0196】

乾燥防止剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチルー1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチルー2-ピロリドン、1,3-ジメチルー2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン

、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

【0197】

浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1，2－ヘキサンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に10～30質量%含有すれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0198】

本発明に係るインクの画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンゾオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0199】

画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコシアニリン類、複素環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体など

がある。より具体的にはリサーチディスクロージャー No. 17643 の第 V I I の I ないし J 項、同 No. 15162、同 No. 18716 の 650 頁左欄、同 No. 36544 の 527 頁、同 No. 307105 の 872 頁、同 No. 15162 に引用された特許に記載された化合物や特開昭 62-215272 号公報の 127 頁～137 頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0200】

インクに使用される防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に 0.02～5.00 質量% 使用するのが好ましい。

尚、これらの詳細については「防菌防黴剤事典」（日本防菌防黴学会事典編集委員会編）等に記載されている。

また、防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらは、インク中に 0.02～5.00 質量% 使用するのが好ましい。

【0201】

本発明では前記した界面活性剤とは別に表面張力調整剤として、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えばアニオン系界面活性剤としては脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができ、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルア릴エーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマ

一等を挙げることができる。アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤である SURFYNOLS (Air Products & Chemicals 社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャー No. 308119 (1989年) 記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

本発明のインクの表面張力は、これらを使用してあるいは使用しないで $20 \sim 60 \text{ mN/m}$ が好ましい。さらに $25 \sim 45 \text{ mN/m}$ が好ましい。

【0202】

本発明のインクの粘度は $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下が好ましい。更に $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下に調整することがより好ましいので、粘度を調製する目的で、粘度調整剤が使用されることがある。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。更に詳しくは、「粘度調製技術」(技術情報協会、1999年) 第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ (98増補) -材料の開発動向・展望調査-」(シーエムシー、1997年) 162～174頁に記載されている。

【0203】

また本発明では、分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッ素系、シリコン系化合物や EDTA に代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0204】

本発明の画像記録方法に用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体は L B K P、N B K P 等の化学パルプ、G P、P G W、R M P、T M P、C T M P、C M P、C G P 等の機械パルプ、D I P 等の古紙パルプ等をからなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体

の厚み $10 \sim 250 \mu\text{m}$ 、坪量は $10 \sim 250 \text{ g/m}^2$ が望ましい。

支持体にそのまま受像層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、受像層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

支持体としては、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテンおよびそれらのコポリマー）でラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィンポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）または色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

【0205】

支持体上に設けられる受像層には、多孔質材料や水性バインダーが含有される。また、受像層には顔料を含むのが好ましく、顔料としては、白色顔料が好ましい。白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。特に好ましくは、多孔性の白色無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。これらの顔料は2種以上を併用してもよい。

【0206】

受像層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニ

ルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

【0207】

受像層は、顔料及び水性バインダーの他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、硬膜剤その他の添加剤を含有することができる。

【0208】

受像層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0209】

耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイダ

ルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して 1 ～ 1 5 質量%が好ましく、特に 3 ～ 1 0 質量%であることが好ましい。

【 0 2 1 0 】

耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【 0 2 1 1 】

界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭 6 2 - 1 7 3 4 6 3 号、同 6 2 - 1 8 3 4 5 7 号の各公報に記載がある。

界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）および固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭 5 7 - 9 0 5 3 号（第 8 ～ 1 7 欄）、特開昭 6 1 - 2 0 9 9 4 号、同 6 2 - 1 3 5 8 2 6 号の各公報に記載がある。

【 0 2 1 2 】

硬膜剤としては特開平 1 - 1 6 1 2 3 6 号公報の 2 2 2 頁に記載されている材料等を用いることが出来る。

【 0 2 1 3 】

その他の受像層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、p H 調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は 1 層でも 2 層でもよい。

【 0 2 1 4 】

記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。

バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0215】

バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン／マレイン酸塩共重合体、スチレン／アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0216】

インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バック層を含む）には、ポリマー微粒子分散物を添加してもよい。ポリマー微粒子分散物は、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマー微粒子分散物については、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマー微粒子分散物を媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をバック層に添加しても、カールを防止できる。

【0217】

本発明では、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電

誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0218】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0219】

（実施例1）

下記の成分に脱イオン水を加え1リッターとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後、平均孔径0.25 μ mのマイクロフィルターで減圧濾過してライトマゼンタ用インク液 LM-101を調製した。

〔ライトマゼンタインク LM-101処方〕

（固形分）

マゼンタ色素（例示化合物a-36）	7.5g/l
-------------------	--------

尿素	37g/l
----	-------

（液体成分）

ジエチレングリコール (DEG)	140g/l
------------------	--------

グリセリン (GR)	120g/l
------------	--------

トリエチレングリコールモノブチルエーテル (TGB)	120g/l
----------------------------	--------

トリエタノールアミン (TEA)	6.9g/l
------------------	--------

サーフィノールSTG (SW)	10g/l
-----------------	-------

【0220】

さらに上記処方でマゼンタ色素（a-36）を23gに増量したマゼンタ用インク液 M-101を調製した。

〔マゼンタインク M-101処方〕

（固形分）

マゼンタ色素（a-36） 23g/l

尿素 37g/l

（液体成分）

ジエチレングリコール (DEG) 140g/l

グリセリン (GR) 120g/l

トリエチレングリコールモノブチルエーテル (TGB) 120g/l

トリエタノールアミン 6.9g/l

サーフィノールSTG 10g/l

【 0 2 2 1 】

LM-101とM-101に対して、下記の通りに添加物を加えた以外は全く同じ組成のインクLM-102～108、M-102～108をそれぞれ作製した。

【 0 2 2 2 】

【表 2 5】

（表 2 5）

	添加物
LM-101, M-101（比較例）	なし
LM-102, M-102（比較例）	LM-101, M-101に対して、POEP-1 10g/l
LM-103, M-103（比較例）	LM-101, M-101に対して、POEN-1 10g/l
LM-104, M-104（本発明）	LM-101, M-101に対して、X-1 10g/l
LM-105, M-105（本発明）	LM-101, M-101に対して、X-3 10g/l
LM-106, M-106（本発明）	LM-101, M-101に対して、X-7 10g/l
LM-107, M-107（本発明）	LM-101, M-101に対して、X-10 10g/l
LM-108, M-108（本発明）	LM-101, M-101に対して、X-14 10g/l

POEP-1：ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル（PEO鎖平均30）

POEN-1：ポリオキシエチレンナフチルエーテル（PEO鎖平均50）

【 0 2 2 3 】

これらのインクをエプソン社製インクジェットプリンターPM-950Cのマゼンタインク・ライトマゼンタインクのカートリッジに装填し、その他の色のインクはPM-950Cのインクを用いて、マゼンタの単色画像を印字させた。受像シートは富士写真フイルム（株）製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷し、得られた印刷物について高湿条件下における画像堅牢性の評価を行った。

【0224】

（評価実験）

高湿条件下での画像のにじみについては、マゼンタの3cm×3cmの正方形パターンが4つそれぞれ1mmの白地隙間を形成するように「田」の字型（反転像）に並んだ印字パターンを作製し、この画像サンプルを25℃90%RHの条件下で、72時間保存した後に白地隙間におけるマゼンタ染料のにじみを観察し、同時に走査型マイクロデンシトメーターのアパーチャを0.3mmφに設定して走査し、隙間部の滲み濃度（ステータスA緑フィルター光による反射濃度）を求めた。印字直後に対する白地のマゼンタ濃度増加が、0.01以下の場合をA、0.01～0.05の場合をB、0.05以上の場合をCとした。

得られた結果を表に示す。

【0225】

【表26】

（表26）

	Mにじみ
エプソン社純正インク(PM-950C)	B
LM-101,M-101（比較例）	C
LM-102,M-102（比較例）	C
LM-103,M-103（比較例）	C
LM-104,M-104（本発明）	A
LM-105,M-105（本発明）	A
LM-106,M-106（本発明）	A
LM-107,M-107（本発明）	A
LM-108,M-108（本発明）	A

【0226】

表の結果から、本発明のインクセットを使用した系ではマゼンタにじみの面で

いずれの比較例に対しても優れていることがわかった。また、目視による評価においても本実施例の画像は、滲みが認められず、かつ優れた色相を呈していることが認められた。

【0227】

(実施例 2)

下記の成分に脱イオン水を加え 1 リッターとした後、30～40℃で加熱しながら 1 時間攪拌した。その後、平均孔径 0.25 μm のマイクロフィルターで減圧濾過してライトシアン用インク液 (LC-101) を調製した。

[ライトシアンインク LC-101 処方]

(固形分)

シアン色素 (例示化合物 154)	17.5g/l
プロキセル (2-ベンツイソチアゾリン-3-オン)	3.5g/l

(液体成分)

ジエチレングリコール	150g/l
グリセリン	130g/l
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	130g/l
トリエタノールアミン	6.9g/l
サーフィノール STG (SW: ノニオン系界面活性剤)	10g/l

【0228】

さらに上記処方でシアン色素 (例示化合物 154) を 68g に増量したシアン用インク液 C-101 を調製した。

[シアンインク C-101 処方]

(固形分)

シアン色素 (例示化合物 154)	68g/l
プロキセル (2-ベンツイソチアゾリン-3-オン)	3.5g/l

(液体成分)

ジエチレングリコール	150g/l
------------	--------

グリセリン	130g/l
トリエチレングリコールモノフェニルエーテル	130g/l
トリエタノールアミン	6.9g/l
サーフィノールSTG	10g/l

【0229】

LC-101とC-101に対して、下記の通りに添加物を加えた以外は全く同じ組成のインクLC-102～108、C-102～108をそれぞれ作製した。

【0230】

【表27】

(表27)

	添加物
LC-101,C-101 (比較例)	なし
LC-102,C-102 (比較例)	LC-101,C-101に対して、POEP-1 10g/l
LC-103,C-103 (比較例)	LC-101,C-101に対して、POEN-1 10g/l
LC-104,C-104 (本発明)	LC-101,C-101に対して、X-1 10g/l
LC-105,C-105 (本発明)	LC-101,C-101に対して、X-4 10g/l
LC-106,C-106 (本発明)	LC-101,C-101に対して、X-8 10g/l
LC-107,C-107 (本発明)	LC-101,C-101に対して、X-11 10g/l
LC-108,C-108 (本発明)	LC-101,C-101に対して、X-13 10g/l

POEP-1: ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (PEO鎖平均30)

POEN-1: ポリオキシエチレンナフチルエーテル (PEO鎖平均50)

【0231】

これらのインクをエプソン社製インクジェットプリンターPM-950Cのシアンインク・ライトシアンインクのカートリッジに装填し、実施例1と同様の試験方法と評価基準のしたがって評価を行った。ただし、濃度測定光にはステータスA赤フィルターを用いた。

得られた結果を表に示す。

【0232】

【表28】

(表28)

	Cにじみ
エプソン社純正インク(PM-950C)	B
LC-101,C-101 (比較例)	C
LC-102,C-102 (比較例)	C
LC-103,C-103 (比較例)	C
LC-104,C-104 (本発明)	A
LC-105,C-105 (本発明)	A
LC-106,C-106 (本発明)	A
LC-107,C-107 (本発明)	A
LC-108,C-108 (本発明)	A

【0233】

表の結果から、本発明のインクセットを使用した系ではシアンのにじみの面ですべての比較例に対して勝っていることがわかった。すなわち本発明のインクセットを使用すれば、実施例1に示したように受像シート上に記録されたインク自体のにじみを抑制するのみでなく、実施例2が示すように、受像シート上のシアン及びライトシアンインクが、重ねて印字されるインクによってにじみが誘発される作用をも効果的に抑制することが示された。また、目視による評価においても本実施例の画像は、滲みが認められず、かつ優れた色相を呈していることが認められた。

【0234】

【発明の効果】

染料、水、水溶性有機溶媒及び一般式(1)で表されるカルボキシル基含有3級または4級アミン化合物を含有する本発明のインクジェット用インクによって作成されたインクジェット記録画像は、高湿条件下でも記録画像がにじみを起こしにくく、また重ね印画される場合にも、重ね印画されるインクによってにじみが誘発されることがなく、優れた画像品質を維持することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高湿条件下でも記録画像がにじみを起こしにくいインクジェット用インク、インクセット及びインクジェット記録方法を提供すること。

【解決手段】 少なくとも染料、水、水溶性有機溶媒ならびに少なくとも 1 個のカルボキシル基を含有する 3 級または 4 級アミン化合物を含有することを特徴とするインクジェット用インク。

【選択図】 なし

特願 2002-269171

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日
[変更理由]

1990年 8月14日
新規登録

住 所
氏 名

神奈川県南足柄市中沼210番地
富士写真フイルム株式会社